

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS

Departamento de Química Física



TESIS DOCTORAL

**Copolímeros poliamida -g- PEG: síntesis,
caracterización, y aplicación como membranas**

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR

PRESENTADA POR

Paula Carretero del Pozo

Directores

**Javier de Abajo González
Ángel E. Lozano López**

Madrid, 2011

ISBN: 978-84-695-0994-4

© Paula Carretero del Pozo, 2011

PAULA CARRETERO DEL POZO

TESIS DOCTORAL

COPOLÍMEROS POLIAMIDA-*g*-PEG.
SÍNTESIS, CARACTERIZACIÓN, Y
APLICACIÓN COMO MEMBRANAS

Directores:

Javier de Abajo González

Ángel E. Lozano López

CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS

Instituto de Ciencia y Tecnología de Polímeros

Departamento de Química Macromolecular Aplicada

Grupo de Policondensación y Membranas Poliméricas



UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID

Facultad de Químicas

Departamento de Química Física



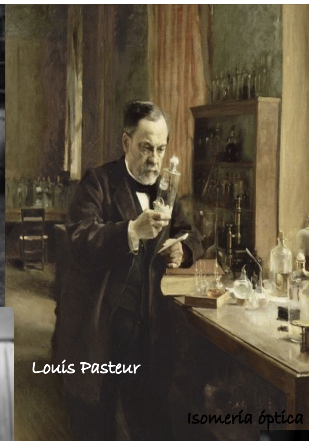
Madrid, Mayo 2011



Marie Skłodowska Curie

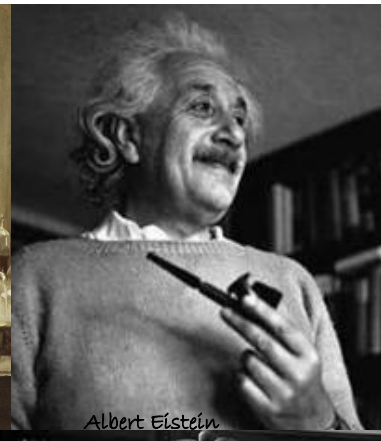


Irene Joliot-Curie



Louis Pasteur

Isomería óptica



Albert Einstein



Ada E. Yonath

Estructura y funcionamiento ribosoma...



Maria Goeppert Mayer

Estructura nuclear



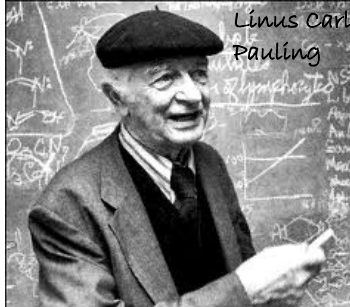
Alexander Fleming



Severo Ochoa



Ramón y Cajal

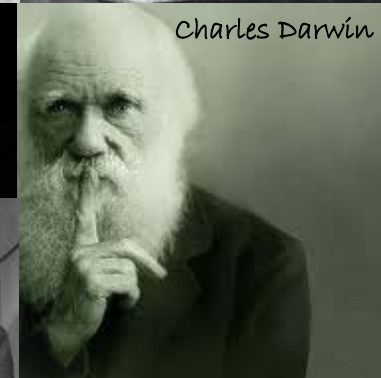


Linus Carl Pauling



Françoise Barré-Sinoussi

VII



Charles Darwin



Rita Levi-Montalcini

factores de crecimiento...



Watson y Crick

SCIENCEPHOTO LIBRARY

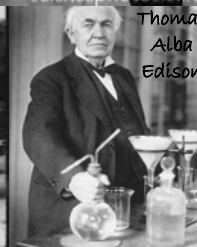


Barbara McClintock

Elementos genéticos móviles...



Robert Wilson y Arno Penzias
Radiación cósmica de fondo de microondas del universo



Thomas Alva Edison



A los investigadores,
por TODO lo que queda por entender, y descubrir...

Agradecimientos





Índice

INTRODUCCIÓN	
Antecedentes	3
Objetivos	4
 CAPÍTULO 1.- PREPARACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE POLIAMIDAS AROMÁTICAS. ESTUDIO DE PROPIEDADES	
1.a.- Introducción	11
1.b.- Experimental	32
1.b.1.- Síntesis y Purificación de Monómeros	32
1.b.2.- Reacciones de Policondensación	36
1.b.2.1.- POLICONDENSACIÓN A BAJA TEMPERATURA	36
1.b.2.2.- POLICONDENSACIÓN A ALTA TEMPERATURA	37
1.b.3.- Síntesis de Poliamidas-g-PEG	40
1.b.3.1.- PREPARACIÓN DE LOS CLORUROS DE ETILENGLICOL	40
1.b.3.2.- SÍNTESIS DE LAS PAAs-g-PEG DDS-5OH y <i>m</i> DDS-5OH	42
1.b.4.- Caracterización de monómeros, intermedios y poliamidas	46
1.b.5.- Medidas de Propiedades	47
1.c.- Discusión	49
1.c.1.- Síntesis y Purificación de Monómeros	49
1.c.2.- Preparación de Poliamidas	55
1.c.2.1.- POLICONDENSACIÓN A BAJA TEMPERATURA	55
1.c.2.2.- POLICONDENSACIÓN A ALTA TEMPERATURA	58
1.c.3.- Síntesis de Poliamidas-g-PEG	64
1.c.3.1.- PREPARACIÓN DE LOS CLORUROS DE ETILENGLICOL	64
1.c.3.2.- REACCIÓN DE MODIFICACIÓN: PAAs-g-PEG	70
1.c.4.- Caracterización de Poliamidas	76
1.c.4.1.- ANÁLISIS ELEMENTAL	76
1.c.4.2.- ESPECTROSCOPIA DE INFRARROJO FTIR-ATR	78
1.c.4.3.- RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR DE ¹ H y ¹³ C (¹ H-RMN y ¹³ C-RMN)	82
1.c.4.4.- VISCOSIDAD INHERENTE	86
1.c.4.5.- PESO MOLECULAR PROMEDIO MEDIANTE CROMATOGRAFÍA DE EXCLUSIÓN POR TAMAÑOS (SEC)	91
1.c.5.- Propiedades de Poliamidas	97
1.c.5.1.- SOLUBILIDAD	97
1.c.5.2.- RESISTENCIA TÉRMICA MEDIANTE ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO (TGA)	99
1.c.5.3.- TEMPERATURA DE TRANSICIÓN VÍTREA MEDIANTE CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO (DSC)	105

1.c.5.4.- ABSORCIÓN DE AGUA EN ATMÓSFERA DE HUMEDAD CONTROLADA	112
1.c.5.5.- ORDEN MOLECULAR EN ESTADO SÓLIDO MEDIANTE DIFRACCIÓN DE RAYOS-X	118
CAPÍTULO 2.- MEMBRANAS DE POLIAMIDA AROMÁTICA	
2.a.- Introducción	125
2.b.- Experimental	130
2.b.1.- Membranas densas de Poliamida	130
2.b.2.- Membranas asimétricas porosas de Poliamida	130
2.b.3.- Ensayos de Ultrafiltración	132
2.b.4.- Caracterización y Propiedades de Membranas	134
2.c.- Discusión	136
2.c.1.- Membranas densas de Poliamida	136
2.c.2.- Membranas asimétricas porosas de Poliamida	136
2.c.3.- Aspectos teóricos del proceso de Ultrafiltración	141
2.c.4.- Ensayos de Ultrafiltración	144
2.c.5.- Caracterización y Propiedades de Membranas	153
2.c.5.1.- ABSORCIÓN DE AGUA POR INMERSIÓN	153
2.c.5.2.- ÁNGULOS DE CONTACTO	159
2.c.5.3.- MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM)	160
2.c.5.4.- MICROSCOPIA DE FUERZA ATÓMICA (AFM)	163
CONCLUSIONES	169
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	175

INTRODUCCIÓN

Antecedentes

El espectacular desarrollo de los polímeros sintéticos en la segunda mitad del siglo pasado permitió contar con nuevos materiales de propiedades desconocidas hasta entonces, y esto propició un avance extraordinario en un buen número de tecnologías. Entre ellas, los procesos de membrana soportados por membranas poliméricas experimentaron un impulso que ha llevado a estos materiales a jugar un papel de primer orden en importantes operaciones de separación, y en particular en la separación de solutos en disoluciones acuosas y en la separación y purificación de gases. De hecho, las membranas poliméricas son la alternativa más prometedora que se ha desarrollado en los últimos treinta años para depurar agua mediante filtración selectiva⁽¹⁾. En este tiempo se han sucedido importantes avances y, en la actualidad, la composición de estas membranas se ha optimizado gracias a la combinación de varios polímeros, fundamentalmente termoplásticos para ingeniería y poliamidas aromáticas (PAAs). En este campo, los procesos de microfiltración (MF), ultrafiltración (UF), nanofiltración (NF) y ósmosis inversa (OI) mediante membranas poliméricas son hoy una parte fundamental, e insustituible en un futuro a medio plazo, de la producción de agua potable para consumo humano, y de agua para usos agrícolas e industriales⁽²⁾.

Mientras que las membranas basadas en polímeros convencionales del tipo polisulfona, poliésteres de celulosa, polímeros acrílicos o polímeros fluorados (PVDF) son útiles para operaciones de filtración en las que la discriminación del tamaño de soluto es del orden de las decenas o centenas de nanómetros, en operaciones más finas en las que es preciso separar iones monovalentes, como es la OI, ha sido necesario acudir a polímeros especiales, como las poliamidas aromáticas, que son polímeros de altas prestaciones con excelentes propiedades térmicas y mecánicas. Su estructura aromática, y su alta densidad de energía cohesiva por enlaces de hidrógeno inter e intramacromoleculares, son responsables de estas propiedades.

Precisamente debido a su estructura aromática, y a la presencia de enlaces de hidrógeno entre los grupos amida, las PAAs poseen por lo general un alto nivel de empaquetamiento molecular, lo que se traduce en elevados valores de energía cohesiva, que dan lugar a altas temperaturas de transición vítrea, en muchas ocasiones cercanas o incluso superiores a sus temperaturas de descomposición. Esta característica hace de las PAAs materiales insolubles, o únicamente solubles en disolventes orgánicos polares combinados con sales inorgánicas.

Numerosos trabajos recogidos en la literatura demuestran que la *meta* sustitución de anillos aromáticos, la introducción de sustituyentes voluminosos como grupos laterales, el empleo de monómeros asimétricamente sustituidos, o la incorporación de enlaces flexibles en la cadena principal, favorecen la movilidad molecular y disminuyen la densidad de energía cohesiva de la matriz polimérica por dificultar las interacciones intermoleculares.

Cualquiera de los dos efectos incrementa notablemente la solubilidad, y si los grupos voluminosos laterales incorporados son cadenas flexibles suficientemente largas, se consigue combinar ambos efectos⁽³⁻¹⁵⁾.

Esta es una de las razones que justifican la investigación de PAAs con grupos funcionales presentes en la cadena principal, capaces de mejorar las condiciones de procesado, y capaces de incorporar sustituyentes laterales de diversa naturaleza mediante reacciones de sustitución. Con vistas a su evaluación como membranas semipermeables en operaciones de separación de mezclas acuosas, interesa que estos grupos laterales sean hidrofílicos, ya que estudios previos demuestran que un aumento en la hidrofilia del polímero, resulta en un incremento del flujo de agua^(16,17). De esta forma, la obtención de membranas con elevados valores de permeabilidad nos acerca al objetivo de conseguir nuevas membranas de UF con un buen balance en sus propiedades de permeabilidad-selectividad.

Objetivos

Para que una poliamida muestre buenas propiedades como material, y permita obtener películas densas y membranas porosas a partir de ella, es necesario que presente elevado peso molecular. Por consiguiente, el primer objetivo de esta Tesis ha sido **poner a punto la síntesis de nuevas PAAs** para obtener elevados rendimiento de reacción, y conseguir polímeros de alto peso molecular, aptos para la formación y posterior evaluación como membranas, que es el objetivo final de este trabajo.

Uno de los problemas de las membranas para agua es el ensuciamiento (*fouling*), que afecta de forma drástica a las propiedades de permeación del sistema, acortando su vida útil, y aumentando el coste del proceso. En particular es muy preocupante el ensuciamiento por depósitos orgánicos (ácidos grasos, ácidos húmicos, detergentes, etc.) o biológicos (bacterias, células animales, virus, proteínas, etc.). Se ha comprobado que un aumento en la hidrofilia superficial de la membrana, no solo asegura un alto caudal transmembrana, sino que también disminuye notablemente el depósito de contaminantes orgánicos en su superficie⁽¹⁸⁾. Por todo ello, la presente Tesis aborda la obtención y evaluación de PAAs con grupos hidrófilos para preparar nuevas membranas de UF con elevados flujos de permeado, y menor exposición al ensuciamiento.

Para acercarnos a nuestro objetivo de contar con materiales que sean una alternativa válida, se han diseñado y sintetizado PAAs con grupos hidroxilo libres derivados del ácido 5-hidroxisoftálico (**5OH**), y de la diamina 2,4-diaminofenol (**2,4DPH**). Los grupos –OH son muy afines con el agua, lo que justifica la elección de estos monómeros si perseguimos mejorar la hidrofilia. El diácido **5OH** se combinó con diferentes diaminas aromáticas, como son las diaminas *para*-diaminodifenilsulfona (**DDS**), *meta*-diaminodifenilsulfona (**mDDS**) y

para-oxidianilina (**ODA**). Estas tres diaminas portan grupos capaces de establecer enlaces de hidrógeno con el agua, en especial el grupo sulfonilo, lo que vendrá a aumentar la hidrofilia de las poliamidas resultantes. Asimismo se sintetizaron las PAAs derivadas de esas mismas diaminas en combinación con el dicloruro del ácido isoftálico (**IPC**) para comparar sus propiedades y comportamiento respecto a las mismas estructuras de cadena principal pero con grupos hidroxilos libres derivadas del diácido **5OH**. La diamina **2,4DPH** se combinó con el mismo cloruro de isoftaloilo, así como con el dicloruro derivado del ácido *para*-difenisulfonadicarboxílico (**DSC**), y para completar el estudio se sintetizaron las PAAs derivadas de **DDS** y **mDDS**, en combinación con este último dicloruro **DSC**.

En la siguiente Figura se muestran las unidades estructurales de las PAAs diseñadas y sintetizadas en este trabajo a partir de los monómeros citados.

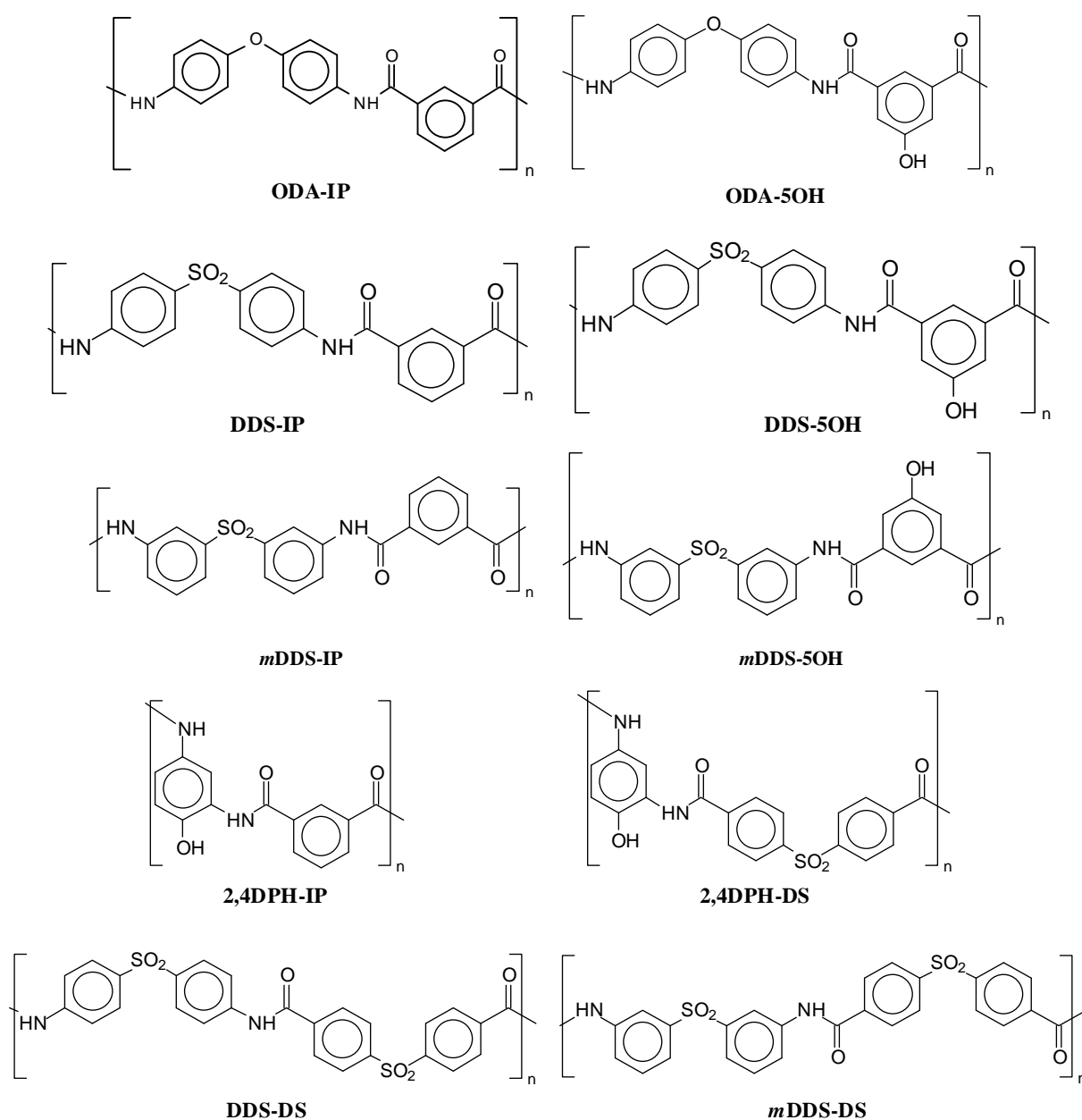
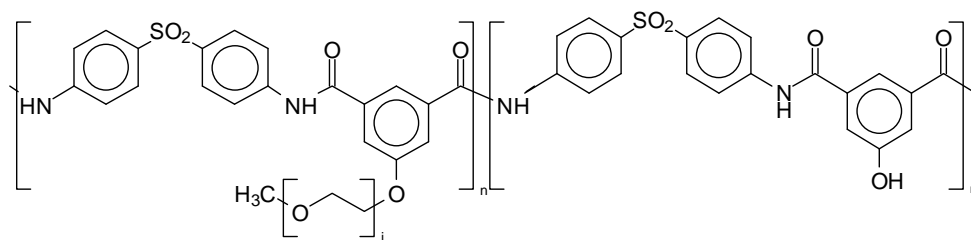


Figura 1.- Unidades estructurales y acrónimos de las PAAs sintetizadas.

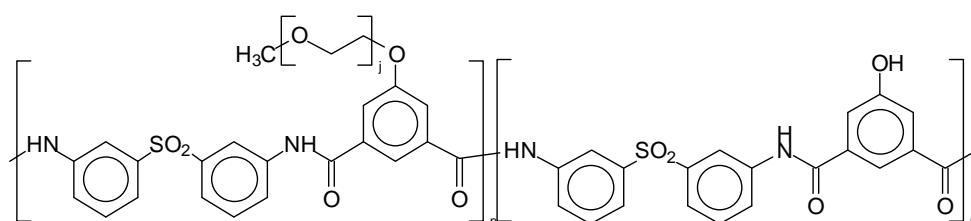
El trabajo de síntesis se ha completado con la preparación de una familia completa de PAAs modificadas con cadenas de polietilenglicol (PEG). Estas poliamidas modificadas (PAAs-*g*-PEG), son en realidad copolímeros de injerto (*grafting*) consistentes en una cadena principal de poliamida y cadenas laterales de secuencias oxietilénicas [OCH₂CH₂]. Mediante una reacción de sustitución nucleófila previamente puesta a punto, se sustituyeron parcial o totalmente los grupos hidroxilo libres de las PAAs DDS-5OH, y *m*DDS-5OH, por cadenas oxietilénicas procedentes de PEGs de diferentes pesos moleculares promedio (100, 550 y 1000). En la figura siguiente se presentan las unidades estructurales de las PAAs modificadas, la primera serie derivada de la diamina DDS, y la segunda derivada de *m*DDS.



$$n + m = 1$$

DDS-5OH-*g*-PEG

Nombre	j	cloruros	m	% modificación teórica
<i>p</i> -TEG	3	TEG	0	100
<i>p</i> -550(100)	12	PEG-550	0	100
<i>p</i> -550(50)	12	PEG-550	0.50	50
<i>p</i> -1000(100)	26	PEG-1000	0	100
<i>p</i> -1000(50)	26	PEG-1000	0.50	50
<i>p</i> -1000(25)	26	PEG-1000	0.75	25



$$n + m = 1$$

*m*DDS-5OH-*g*-PEG

Nombre	j	cloruros	m	% modificación teórica
<i>m</i> -TEG	3	TEG	0	100
<i>m</i> -550(100)	12	PEG-550	0	100
<i>m</i> -550(50)	12	PEG-550	0.50	50
<i>m</i> -1000(100)	26	PEG-1000	0	100
<i>m</i> -1000(50)	26	PEG-1000	0.50	50
<i>m</i> -1000(25)	26	PEG-1000	0.75	25

Figura 2.- Unidades estructurales y acrónimos de las PAAs modificadas con cadenas de polietilenglicol (PEG).

La incorporación de cadenas laterales relativamente largas de PEG se justifica porque es un polímero que tiene una gran afinidad por el agua, y porque se ha comprobado que la biodegradación de PEG por los microorganismos presentes en el agua (tanto dulce como salada), decrece con el incremento de su peso molecular⁽¹⁹⁻²⁷⁾.

Por otra parte, estudios previos de la relación entre la estructura química de algunas de las PAAs sintetizadas y su resistencia al cloro, demuestran que las PAAs derivadas de la **mDDS** y **DDS**, presentan una elevada resistencia^(16,17). Este es un aspecto positivo en el diseño de este trabajo, ya que las membranas convencionales de PAA para purificación de aguas son muy sensibles al cloro, que siempre se añade a la alimentación de agua a tratar para controlar los microorganismos y prevenir el ensuciamiento de la membrana por crecimiento microbiológico

El objetivo último fue preparar membranas de UF a partir de las PAAs sintetizadas mediante la técnica de *inversión de fase* (vía húmeda). Mediante este procedimiento se obtienen membranas de estructura asimétrica porosa, con una morfología adecuada para operaciones de UF. Para completar el trabajo, se ha hecho un estudio experimental para comprobar la influencia de la composición química de las PAAs objeto de esta Tesis como membranas de UF sobre las propiedades de permeación, y de esta forma poder derivar una relación estructura/propiedades bien soportada por resultados experimentales.

CAPÍTULO 1

PREPARACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE POLIAMIDAS
AROMÁTICAS. ESTUDIO DE PROPIEDADES

1.a.- Introducción

Los polímeros son grandes moléculas construidas a partir de moléculas reactivas (monómeros), que se unen covalentemente mediante un proceso de “polimerización”. Para que un polímero sea considerado como tal, debe alcanzar un peso molecular suficiente para que desarrolle propiedades propias de material macromolecular. Una manera de representar la estructura de un polímero consiste en escribir la fórmula de su unidad estructural o repetitiva entre paréntesis. En el esquema se pueden incluir los grupos finales para una representación más exacta del polímero (Figura 1.1).

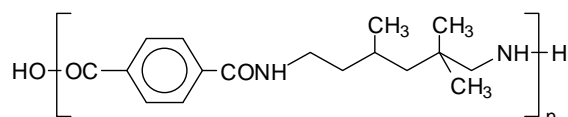


Figura 1.1.- Unidad estructural de la poliamida aromática comercial Trogamid®

El grado de polimerización, que se corresponde con el valor de n , representado por su acrónimo en inglés DP , indica el número total de unidades estructurales presentes en la cadena macromolecular. De esta manera el peso molecular del polímero, $M_{\text{polímero}}$, se relaciona con DP mediante la siguiente expresión: $M_{\text{polímero}} = DP \cdot M_{\text{unidad estructural}} + M_{\text{extremos}}$. Siendo $M_{\text{polímero}} \sim DP \cdot M_{\text{unidad estructural}}$, cuando n es suficientemente elevado.

Llegados a este punto cabe señalar que resulta muy difícil, casi imposible, sintetizar polímeros que contengan cadenas macromoleculares con el mismo DP (la excepción, como tantas veces, la presenta la naturaleza con la síntesis de polímeros biológicos en procesos naturales). En el caso de polímeros sintéticos, debido a la naturaleza del proceso mismo de polimerización, se obtiene una distribución de cadenas macromoleculares, estructuralmente iguales, pero con diferente DP . De este modo se pueden definir valores promedio del peso molecular, así como del grado de polimerización. En este último caso, el promedio DP coincide con la media de todos los grados de polimerización presentes en el polímero. A partir de este momento cuando usemos DP estaremos usando DP promedio, definido como

sigue: $\overline{DP} = \frac{\sum_{i=1}^N DP_i}{N}$. Siendo N el número total de cadenas macromoleculares presentes en el medio, y DP_i el grado de polimerización de cada una de esas cadenas macromoleculares.

En 1931 Carothers diferenció por primera vez entre dos tipos de polímeros: los polímeros de adición y los polímeros de condensación. Hoy en día se consideran polímeros de adición los obtenidos mediante polimerización en cadena, y polímeros de condensación los que proceden de una polimerización por pasos. En la Figura 1.2 aparecen ejemplos de estos dos tipos de polimerización.

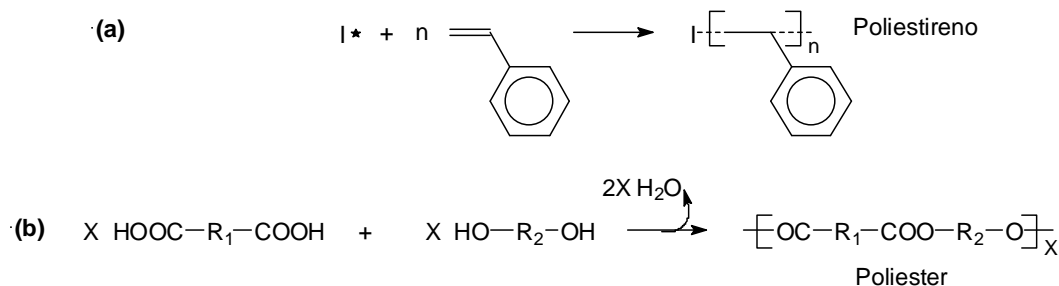
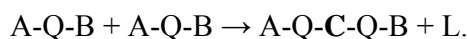


Figura 1.2.- Ejemplos de polimerización por adición o en cadena (a) y de policondensación o polimerización por pasos (b).

La **polimerización en cadena** es de la mayor importancia técnica puesto que la mayoría de los polímeros de gran consumo (poliolefinas, poliestireno, PVC, etc.) se obtienen mediante esta técnica de polimerización, en la que merced a la acción de un iniciador se crea un centro activo, y el crecimiento de la cadena se produce exclusivamente por adición de monómeros al final de la cadena en cada etapa de crecimiento. Desde el punto de vista cinético cabe señalar que para este tipo de polimerización, un mayor grado de conversión significa un mayor número de centros activos, por consiguiente un mayor número de cadenas de polímero, y un menor número de moléculas de monómero por adicionar. Las moléculas de monómero están presentes a lo largo de toda la reacción, y el peso molecular por consiguiente no aumenta con la conversión.

En la **polimerización por pasos**, el polímero se forma por sucesivas reacciones de condensación, cada una de las cuales da lugar a una molécula pequeña como subproducto. Supongamos un monómero difuncional representado por A-Q-B que posee en su estructura dos grupos reactivos A y B capaces de reaccionar entre sí según la reacción:



Siendo C el grupo químico formado en la reacción entre A y B, y L una molécula saliente o resultante de la reacción. De esta forma sigue existiendo una “molécula-producto”, A-Q-C-Q-B, con grupos reactivos A y B capaces de continuar reaccionando con otras moléculas de monómero, o con otras “moléculas-producto” formadas, y así alargar la cadena de polímero. Los polímeros por tanto retienen su funcionalidad como grupos finales reactivos durante todo el curso de la polimerización.

Los polímeros lineales en policondensación se forman por consiguiente mediante reacción de monómeros difuncionales del tipo A-Q-B, así como mediante reacción entre monómeros difuncionales donde los grupos reactivos A y B están situados en moléculas distintas: A-Q-A + B-R-B \rightarrow A-Q-C-R-B + L. Cuando la reacción se da entre monómeros que poseen una funcionalidad mayor de 2, se obtienen polímeros ramificados a bajas conversiones, y polímeros entrecruzados o redes de polímero a conversiones más altas.

En policondensación todos los monómeros participan simultáneamente en las reacciones de condensación, así como dímeros, trímeros, tetrámeros, y demás especies de diferente

longitud que se van formando. Un esquema simplificado de la reacción de policondensación aparece en la Figura 1.3.

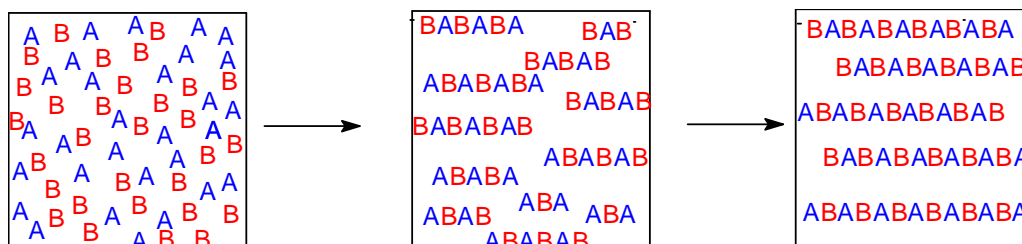


Figura 1.3.- Esquema simplificado de la reacción de polimerización por pasos. A y B son los dos monómeros.

Ejemplos de polímeros de condensación son las poliamidas y poliimidas, los poliésteres y poliéteres, los polisiloxanos, los policarbonatos, y muchos otros.

A continuación se exponen una serie de factores que afectan a la reactividad del proceso, y por consiguiente al peso molecular promedio del polímero final^(28,29):

1.- La viscosidad.

La reactividad de grupos funcionales es independiente del tamaño molecular tal como postula el principio de igual reactividad, excepto cuando la viscosidad es muy elevada, situación en la que la reactividad se ve disminuida. En policondensaciones que transcurren en el estado fundido, un incremento notable de la viscosidad debido a un aumento considerable del peso molecular, disminuye la velocidad del proceso por traducirse en una reducción de la movilidad de los grupos finales de las cadenas de polímero en crecimiento. En esos casos se llega a un mecanismo dependiente de la difusión de los grupos reactivos en el medio, y de la eliminación efectiva de los productos secundarios. Una temperatura elevada, una eficaz agitación, y la aplicación de vacío, favorecen la reacción en los últimos estadios, cuando la viscosidad llega a ser muy elevada.

2.- La conversión de la reacción.

En policondensación el peso molecular promedio aumenta con la extensión de la reacción, siendo necesaria una muy alta conversión de grupos funcionales para conseguir especies de elevado peso molecular. Aunque las moléculas de monómero se consumen rápidamente (estadísticamente hay más moléculas de este tipo en el medio, su frecuencia de choque es mayor, y por consiguiente la frecuencia de choques efectivos que dan lugar a reacción también), esta rápida disminución de especies iniciales no se traduce en una elevación importante del peso molecular promedio.

Para entender este postulado vamos a introducir una nueva variable, la extensión de la reacción de polimerización, p , a un tiempo determinado, t , definida como el tanto por uno de grupos funcionales que han reaccionado en ese tiempo. De esta manera:

$$p = \frac{N_0 - N}{N_0} \quad [1]$$

Siendo N_0 el número total de grupos funcionales presentes inicialmente en el medio de reacción, y N el número de grupos funcionales presentes tras un tiempo t . De esta manera $N_0 - N$ es el número de grupos funcionales que han reaccionado a tiempo t . Así, cuando $N_0 = N$, ningún grupo funcional ha reaccionado, y la extensión de la reacción es nula ($p = 0$). Mientras que en el otro extremo, cuando $N = 0$, no queda ningún grupo funcional sin reaccionar, y la extensión de la reacción es la unidad ($p = 1$).

La probabilidad a un tiempo t de que cualquier grupo funcional presente inicialmente haya reaccionado, o extensión de la reacción, puede relacionarse con el grado de polimerización, \overline{DP} , de manera sencilla. Teniendo en cuenta que el grado de polimerización promedio se define como el cociente entre N_0 y N ;

$$\overline{DP} = \frac{N_0}{N} \quad [2]$$

Introduciendo la ecuación [2] en la ecuación [1], tenemos una expresión que relaciona la extensión de la reacción con el grado de polimerización promedio:

$$p = \frac{\overline{DP} - 1}{\overline{DP}} \quad [3]$$

O lo que es lo mismo:

$$\overline{DP} = \frac{1}{1 - p} \quad [4]$$

Esta última expresión (ecuación [4]) la derivó Carothers en los años 30 del siglo pasado y lleva su nombre, denominándose *Ecuación de Carothers*. Según esta ecuación, incluso valores de p relativamente altos se corresponden con grados de polimerización bajos. Por ejemplo, $p = 0,98$ se corresponde con un $\overline{DP} = 50$. Por consiguiente, para conseguir polímeros de elevado peso molecular promedio ($\overline{DP} \geq 100$), además de una adecuada pureza de los reactivos, y una estequiometría exacta de grupos funcionales, son necesarias conversiones muy altas ($p \geq 0,99$). Como consecuencia en policondensación se requieren reacciones químicas de elevado rendimiento (que alcancen elevados valores de p en tiempos razonables). En la Figura 1.4 se representa el grado de polimerización promedio teórico frente a la conversión o extensión de la reacción.

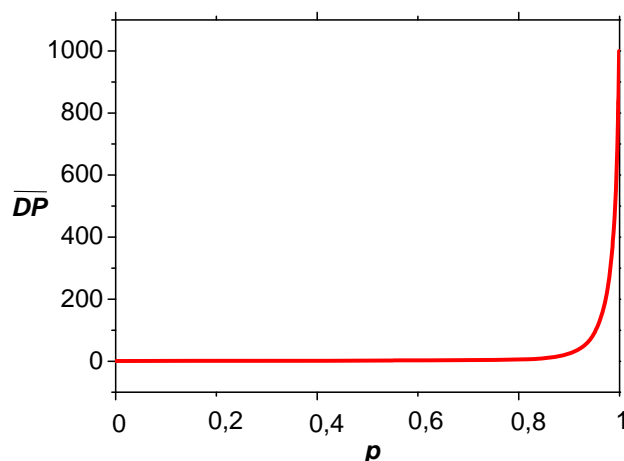


Figura 1.4.- Evolución del grado de polimerización con la extensión de la reacción de policondensación.

Desde el punto de vista cinético se puede demostrar que el grado de polimerización aumenta con el tiempo. Asumiendo que la reacción de policondensación es una reacción irreversible de segundo orden, y que existe un equilibrio estequiométrico de grupos funcionales, podemos simplificar la reacción de la siguiente manera:



Teniendo en cuenta la ecuación cinética de esta reacción cuya constante cinética es K , $-d[\text{A}]/dt = K [\text{A}] [\text{B}]$, y según el equilibrio estequiométrico, $[\text{A}] = [\text{B}]$, entonces: $-d[\text{A}]/dt = K [\text{A}]^2$. Integrando esta ecuación obtenemos la expresión:

$$([\text{A}]_0/[\text{A}]) - 1 = K t [\text{A}]_0 \quad [5]$$

El grado de polimerización promedio, \overline{DP} , definido según la ecuación [2] es el cociente entre N_0 (número total de grupos funcionales presentes inicialmente), y N (número de grupos funcionales presentes tras un tiempo t), o lo que es lo mismo, \overline{DP} equivale al cociente entre el número total de moléculas de uno de los monómeros presentes inicialmente en el medio de reacción y el número total de moléculas formadas al cabo de un tiempo t . Entendiendo que el número total de moléculas de **A** a tiempo t , equivale al número total de moléculas presentes en el medio de reacción en ese instante, y teniendo en cuenta que el volumen de la reacción es constante, el grado de polimerización se puede definir como: $\overline{DP} = [\text{A}]_0/[\text{A}]$. Introduciendo la ecuación [5] en esta última expresión, tenemos que:

$$\overline{DP} = [\text{A}]_0 K t + 1 \quad [6]$$

La ecuación [6] relaciona el grado de polimerización con la constante de velocidad de la reacción, la concentración inicial de grupos reactivos **A** y el tiempo de reacción. Según esta ecuación deducida de manera sencilla, efectivamente \overline{DP} aumenta a medida que avanza la reacción.

Resulta muy ilustrativo deducir la *Ecuación de Carothers* mediante teoría estadística. Si admitimos que cada molécula de polímero contiene un total de x grupos **A**: **AAAA.....A***, de los cuales $(x-1)$ grupos **A** han reaccionado para dar esa molécula de polímero, y 1 grupo **A**, **A***, permanece sin reaccionar, activo para continuar el crecimiento de la cadena macromolecular, a la probabilidad de encontrar un grupo **A** que haya reaccionado la denominamos p . La probabilidad de encontrar el grupo **A*** que no ha reaccionado será $(1-p)$, de esta manera, la probabilidad de encontrar 2 grupos **A** que hayan reaccionado será p^2 , de encontrar 3 grupos **A** que hayan reaccionado, p^3 , y así sucesivamente. La probabilidad por tanto de encontrar $(x-1)$ grupos **A** que hayan reaccionado es $p^{(x-1)}$. De lo que deducimos, según la teoría estadística, que la probabilidad de encontrar una molécula de polímero de grado de polimerización x , formada mediante $(x-1)$ reacciones y que posea un grupo reactivo **A*** que aún no haya reaccionado, será: $p^{(x-1)}(1-p)$. Por consiguiente esta última expresión se puede definir como:

$$p^{(x-1)}(1-p) = \frac{N_x}{N} \quad [7]$$

Siendo N_x el número de moléculas de polímero que contiene x grupos **A**, y N el número total de moléculas presentes en el medio de reacción.

La ecuación [7] es una expresión fundamental que relaciona el número existente de cadenas macromoleculares con un cierto grado de polimerización x , y la conversión de la reacción, p . En la siguiente Figura se representa N_x frente al grado de polimerización para diversos grados de conversión.

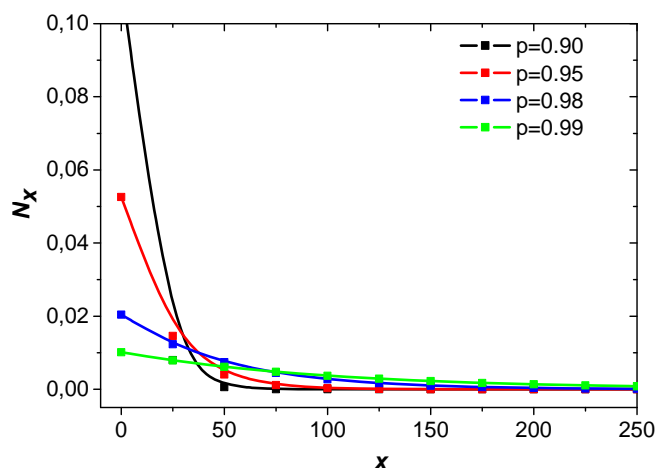


Figura 1.5.- Representación de N_x frente al grado de polimerización para distintas conversiones.

A partir de la ecuación [7] y mediante el uso de métodos estadísticos, Flory desarrolló una expresión que relaciona el peso molecular promedio con la extensión de la reacción. El peso molecular promedio de un polímero puede expresarse como promedio en número o en peso. El peso molecular clásico coincide con el peso molecular promedio en número, M_n , definido como el sumatorio (extendido a todos los grados de polimerización presentes) de los distintos pesos moleculares de las cadenas de polímero de grado de polimerización x , M_x ,

multiplicado por la probabilidad de encontrar dichas cadenas de ese peso molecular en el medio de reacción, $P(x)$: $M_n = \sum_{x=1}^{\infty} M_x P(x)$. Teniendo en cuenta, tal como vimos al inicio de esta sección, que el peso molecular de un polímero de grado de polimerización x , M_x , equivale al peso molecular de la unidad monomérica, M_0 , multiplicado por el grado de polimerización, x , y sabiendo que la probabilidad $P(x)$ es $p^{(x-1)}(1-p)$ tal como acabamos de explicar, entonces el peso molecular promedio en número equivale a: $M_n = M_0(1-p) \sum_{x=1}^{\infty} xp^{(x-1)}$. Matemáticamente $\sum_{x=1}^{\infty} xp^{(x-1)} \approx (1-p)^{-2}$ para valores de $p < 1$, llegando a la siguiente expresión para M_n :

$$M_n = \frac{M_0}{1-p} \quad [8]$$

Esta ecuación desarrollada por Flory, relaciona el peso molecular promedio de un polímero con la conversión de la reacción de polimerización. A partir de la ecuación [8] se puede deducir la *Ecuación de Carothers* aplicando la definición de grado de polimerización, \overline{DP} . Definíamos al principio de esta sección el grado de polimerización de un polímero como el número total de unidades estructurales presentes en ese polímero. De ahí que el promedio del mismo sea: $\overline{DP} = \frac{M_n}{M_0}$. Introduciendo en esta expresión la ecuación [8] llegamos a la

Ecuación de Carothers: $\overline{DP} = \frac{1}{1-p}$. De esta forma, hemos conseguido deducir una de las

ecuaciones más importantes en química macromolecular de una manera sencilla, entendiendo claramente el concepto de grado de polimerización, extensión de la reacción de polimerización y la relación existente entre ambos.

3.- El equilibrio estequiométrico entre grupos funcionales.

Un factor que influye decisivamente en la obtención de elevados pesos moleculares, es la estequiometría exacta de grupos funcionales. Desde un punto de vista estadístico, la probabilidad de que dos grupos funcionales reactivos **A** y **B** pertenecientes a moléculas de monómero diferentes se encuentren y se produzca reacción entre ellos es mayor si existe la misma cantidad de grupos reactivos **A** que de grupos reactivos **B**. En el momento en que uno de los dos grupos funcionales (**A** o **B**) sea más abundante en el medio que el otro, la probabilidad de que se encuentren dos grupos reactivos diferentes será menor. El desequilibrio estequiométrico de grupos funcionales conduce de manera inevitable a la obtención de un polímero con cadenas macromoleculares de menor longitud, es decir, a la obtención de un polímero de menor peso molecular promedio.

Por tanto, una perfecta estequiometría trae consigo mayor peso molecular promedio del polímero, pero no se ha justificado formalmente. Se puede demostrar esta hipótesis introduciendo el término r de defecto estequiométrico. Definimos r como la relación entre el número inicial de grupos reactivos **A**, N_0^A , y grupos reactivos **B**, N_0^B , suponiendo que

hay una mayor proporción de grupos reactivos **B** presentes en el medio: $r = N_0^A/N_0^B$; $0 \leq r \leq 1$. Hay que señalar que una estequiometría exacta de grupos ($N_0^A = N_0^B$), implicaría un $r = 1$. Hemos definido con anterioridad N_0 , como el número total de grupos funcionales presentes inicialmente en el medio de reacción, de ahí que $N_0 = N_0^A + N_0^B$. Introduciendo el desequilibrio estequiométrico en esta ecuación obtenemos la siguiente expresión: $N_0 = N_0^B (1 + r)$.

Asimismo hemos definido N como el número de grupos funcionales sin reaccionar presentes tras un tiempo t , y por lo tanto $N = N^A + N^B$. El número de grupos funcionales de cada uno de los monómeros que permanecen presentes sin reaccionar, N^i , coincidirá con: $N^i = N_0^i - p N_0^A$, teniendo en cuenta que el reactivo limitante es **A**, y siendo p la probabilidad de que un grupo funcional **A** haya reaccionado. Aplicando esta expresión para cada uno de los grupos funcionales, **A** y **B**, e introduciendo el factor r de desequilibrio estequiométrico, tenemos que: $N = N_0^B (1 + r - 2rp)$.

Introduciendo en la ecuación [2] las expresiones de N_0 y N deducidas para reacciones con desequilibrio estequiométrico, llegamos a una expresión final del grado de polimerización promedio:

$$\overline{DP} = \frac{1+r}{1+r-2rp} \quad [9]$$

Esta es la *Ecuación de Carothers General*, y en equilibrio estequiométrico ($r = 1$), la ecuación [9] pasa a convertirse en la ecuación [4], que es la *Ecuación de Carothers*.

A través de la *Ecuación de Carothers General* podemos justificar el hecho de que cuanto mayor sea el desequilibrio estequiométrico de grupos funcionales (más alejado de la unidad y más próximo a cero el valor de r), menor será el grado de polimerización promedio, y por consiguiente menor será el peso molecular promedio del polímero obtenido. Consecuentemente, la purificación de los monómeros es crucial para asegurarnos de que la cantidad añadida en la reacción corresponde única y exclusivamente al número de moles deseado de cada uno, correspondiente con una estequiometría exacta de los grupos funcionales.

Asimismo es fundamental evitar en lo posible reacciones secundarias competitivas entre los grupos funcionales reactivos y otras especies presentes en el medio. Las reacciones secundarias debido a impurezas presentes en el medio se pueden evitar mediante una adecuada purificación de todos los reactivos implicados en la polimerización, fundamentalmente de los disolventes.

4.- El grupo saliente.

Otro aspecto que puede disminuir la reactividad del proceso de policondensación procede de la dificultad de eliminar el grupo saliente o molécula resultante de la reacción (L),

pudiéndose producir reacciones reversibles entre la cadena y ese grupo en un fenómeno de “despolimerización”.

Muchas reacciones de polimerización son reacciones en equilibrio. El grado de polimerización está relacionado con la constante de equilibrio, K , según la expresión: $DP = 1 + \sqrt{K}$. Teniendo en cuenta que las constantes de equilibrio de este tipo de polimerizaciones suelen ser bajas, se podría pensar que es imposible conseguir un polímero de alto peso molecular si la reacción de polimerización es una reacción en equilibrio. El razonamiento es correcto para muchas policondensaciones, y debemos recurrir a desplazar éste hacia la formación de polímero recurriendo, en la mayoría de las ocasiones, a un sistema que llamaremos “sistema abierto”. El procedimiento consiste en eliminar el grupo saliente desplazando así el equilibrio hacia la formación de polímero.

- *Técnicas de Policondensación*

Las técnicas que se han desarrollado para las reacciones de policondensación tienen mucho que ver con los métodos tradicionales de síntesis orgánica. La reacción entre los dos grupos funcionales extremos de cadena está bien tipificada en la síntesis de productos orgánicos, bien sea una reacción de esterificación, de eterificación, de amidación, etc.

Aparte de los factores comentados con anterioridad, como la viscosidad, el equilibrio estequiométrico, etc. que influyen decisivamente en el peso molecular del polímero final, existen otros factores macroscópicos que influyen en la extensión o conversión de la reacción, como son: el estado de agregación, parámetros hidrodinámicos, la temperatura, la presión, etc.

De las distintas técnicas que existen, las más empleadas en policondensación son las siguientes:

- a) Policondensación en fundido.
- b) Policondensación interfacial.
- c) Policondensación en disolución.

a) POLICONDENSACIÓN EN FUNDIDO

Esta es posiblemente la técnica más estudiada, y la más empleada en los años de gran avance de los polímeros sintéticos (1950-1970); es una técnica simple y se utiliza diariamente a escala de laboratorio y en un gran número de procesos industriales. En este procedimiento, los monómeros se mezclan en cantidades estequiométricas en un reactor, donde se calientan por encima de la temperatura de fusión del polímero a sintetizar⁽³⁰⁾. La alta temperatura acelera la reacción de policondensación, que suele ser una reacción lenta de alta energía de activación. A su vez favorece la eliminación de productos secundarios

volátiles, lo cual tal como hemos visto es imprescindible para llegar a altos pesos moleculares. Además, puesto que al final de la reacción es necesario generalmente agitar masas muy viscosas, a través de las cuales van a difundir los productos secundarios y los extremos de cadena en los últimos estadios de la reacción, las altas temperaturas favorecen la movilidad de los mismos, con el límite de la resistencia térmica del polímero en formación.

Mediante este procedimiento se fabrican a escala industrial, entre otros polímeros, policarbonatos, poliésteres alifáticos, aromáticos y alifático-aromáticos, y poliamidas alifáticas y alifático-aromáticas. Este método, sin embargo, no es válido para la síntesis de poliamidas aromáticas, ya que debido a su elevada rigidez molecular, presentan elevadas temperaturas de transición vítrea y elevados puntos de fusión, en muchos casos por encima de su temperatura de descomposición, lo que impide su síntesis mediante policondensación en estado fundido. Además, la necesidad de emplear temperaturas muy elevadas (en torno a 300°C) da lugar a reacciones de descarboxilación de los ácidos y reacciones de oxidación de las diaminas, rompiéndose el equilibrio estequiométrico.

b) POLICONDENSACIÓN INTERFACIAL

La polimerización interfacial es prácticamente exclusiva de la policondensación. La característica fundamental de este método es que la reacción de polimerización se produce en la interfase⁽³¹⁻³³⁾ entre dos medios no miscibles⁽³⁴⁻³⁶⁾, que suelen ser líquidos aunque también es posible una interfase gas/líquido. Cada monómero es soluble en su medio, generalmente agua y un disolvente orgánico inmiscible con el agua. Sólo se pueden utilizar monómeros muy reactivos, como son diaminas o difenoles en su forma iónica en fase acuosa, y dicloruros de ácido, dianhídridos, o diisocianatos en la fase orgánica. Las diaminas insolubles o parcialmente solubles en agua pueden ser empleadas para polimerización interfacial en forma de sales, previa formación de los clorhidratos correspondientes⁽³⁷⁾. El sistema es generalmente abierto, y se trabaja a temperatura ambiente ya que la reacción posee una cinética muy rápida. Se prefiere un sistema agitado para favorecer el contacto entre las dos fases, utilizándose en algunas ocasiones tensoactivos para aumentar la superficie de contacto entre los dos líquidos.

El mecanismo de esta técnica de polimerización está controlado por la difusión, por lo que los pesos moleculares alcanzados y su distribución difieren de los obtenidos mediante otros métodos de policondensación. En este caso el control de la estequiometría no es tan importante, pues ésta se encuentra condicionada por el gradiente de materia en la interfase. La concentración de los monómeros en la zona de la interfase depende en cada momento de la velocidad con que se mueve cada monómero en su medio, definida por un coeficiente de difusión, que desafortunadamente es desconocido. Ésta dificultad para controlar el proceso cinéticamente, así como la gran cantidad de parámetros implicados (tipo de disolvente orgánico, volumen empleado del mismo, concentración de los monómeros, velocidad de

agitación, etc.), contribuyen a que esta técnica se venga utilizando casi exclusivamente a nivel de laboratorio. Además, al final de la reacción es preciso aislar el polímero mediante procesos largos y caros, dada la cantidad de productos que componen la mezcla final, lo que aún hace menos atractiva la policondensación vía interfacial para grandes producciones⁽³⁸⁾.

c) POLICONDENSACIÓN EN DISOLUCIÓN

La policondensación en disolución es tan importante como la policondensación en fundido desde el punto de vista práctico⁽³⁹⁻⁴²⁾.

Este método se caracteriza porque la reacción se produce en fase homogénea. El disolvente debe ser capaz de disolver tanto a los monómeros implicados y al resto de reactivos empleados, como al polímero formado hasta que éste haya alcanzado un peso molecular suficientemente alto. Si esto no ocurriera, el polímero precipitaría en algún momento de la reacción y se detendría el crecimiento de las cadenas macromoleculares.

El disolvente produce un efecto de separación de las especies monoméricas y en crecimiento, facilitando una rápida y homogénea mezcla de los reactivos, y favoreciendo así el encuentro entre dos grupos reactivos. Ahora bien, a este factor positivo sobre la reactividad del proceso hay que sumarle uno negativo, si tenemos en cuenta que el número de choques por unidad de tiempo entre esos grupos reactivos (y por consiguiente el número de choques efectivos que dan lugar a reacción) se ve disminuido al aumentar la dilución de la reacción y disminuir la viscosidad de la misma. De ahí que la presencia del disolvente no afecte en general al mecanismo de reacción. Sólo en el caso de un aumento excesivo en la dilución, la velocidad de la reacción se vería disminuida por la presencia del disolvente.

Por otro lado el disolvente contribuye a la transferencia efectiva de calor en la polimerización, a pesar de lo cual en bastantes ocasiones dicha transferencia de energía al sistema mediante calentamiento convencional en polimerizaciones en disolución, resulta lenta e ineficiente. Además, la polimerización en disolución facilita el control de la temperatura a lo largo de la misma, evitando reacciones secundarias y degradaciones indeseadas que actúan en detrimento de la reactividad del proceso.

Cuando las reacciones de policondensación son procesos reversibles, cabe señalar que el disolvente puede favorecer la reacción facilitando la eliminación de los productos secundarios que se originan a lo largo de la reacción (eliminación por formación de azeótropos o por combinación química). Así el equilibrio se desplaza en cada momento en el sentido de los productos finales, de la formación de polímero.

En esta técnica, al igual que en la policondensación en fundido, se deben cumplir todos los requisitos que ya hemos mencionado para obtener un polímero de alto peso molecular. Es preciso llegar a grados de conversión por encima del 99 % para obtener polímeros de

elevado grado de polimerización; y la pureza de los monómeros, así como una estequiometría exacta de grupos funcionales son igualmente necesarias para tal fin. Además, en policondensación en disolución hay que prestar especial atención a una variable propia de los procesos en disolución, como es la concentración de reactivos. Este parámetro es difícil de precisar a priori ya que no hay una relación universal y válida para todos los sistemas. Para cada combinación de monómeros y disolvente existe una concentración óptima que permite alcanzar máximos rendimientos y grados de polimerización. Como ejemplo, en la Figura 1.6 se muestra la gráfica obtenida en un estudio previo realizado en nuestro grupo. En ella se representa la viscosidad inherente de una poliamida aromática experimental obtenida mediante policondensación en disolución a baja temperatura, frente a diferentes concentraciones de monómero (diamina o dicloruro de ácido) expresadas en mol/L. Como se observa, hay una concentración específica para la que se obtiene un máximo de viscosidad, parámetro que está relacionado de manera proporcional con el peso molecular promedio del polímero obtenido. En este caso la concentración óptima fue de 0.5 mol/L. Para cada sistema este parámetro debería ser determinado experimentalmente, pero el valor de 0.5 mol/L es próximo al óptimo de muchas policondensaciones en disolución.

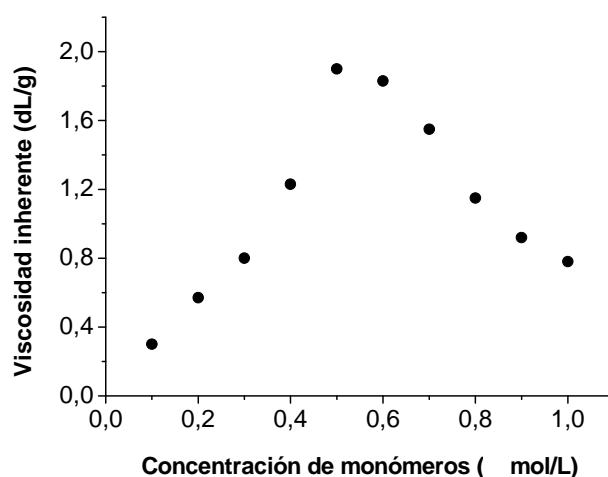
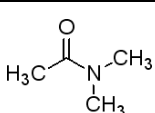
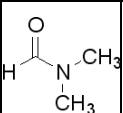
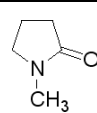


Figura 1.6.- Viscosidad inherentes del polímero obtenido frente a concentración de monómero para una poliamida aromática experimental.

La elección del disolvente es otra importante variable a estudiar. Por ejemplo, cuando intervienen especies ionizadas, la reacción puede no progresar en absoluto si no se utiliza el disolvente adecuado. Esto sucede en la síntesis de algunos polímeros técnicos que se emplean como termoplásticos en ingeniería, tales como el polisulfuro de fenileno, o las poliétersulfonas. En la obtención de poliamidas aromáticas en disolución se emplean generalmente disolventes apróticos (ausencia de enlaces O-H o N-H en su estructura) polares, de alta constante dieléctrica (ϵ), y que poseen además cierto carácter básico, tales como la N,N-dimetilformamida (DMF), N,N-dimetilacetamida (DMA), N-metil-2-pirrolidona (NMP), o hexametilfosforamida (HMPA). También suelen emplearse sales como LiCl, CaCl₂, o mezclas de ambas, para favorecer la solubilidad del polímero en crecimiento en la disolución. Los iones de las sales interaccionan con los grupos amida

impidiendo la formación, o disminuyendo la fuerza, de los enlaces de hidrógeno intermoleculares que dificultan la solvatación de las cadenas de polímero con las moléculas de disolvente. Una gran cantidad de trabajos publicados sobre la influencia del disolvente en reacciones orgánicas permite elegir el tipo de disolvente más adecuado en función de la naturaleza de los monómeros⁽⁴³⁾. En la Tabla 1.1 aparecen los disolventes empleados habitualmente en la preparación de poliamidas aromáticas.

Tabla 1.1.- Disolventes apróticos polares de alta constante dieléctrica y cierto carácter básico usualmente empleados en la síntesis de poliamidas aromáticas.

			
	DMA	DMF	NMP
ϵ	37.8	36.7	32.0
Momento dipolar (20 °C)	3.72 D	3.86 D	4.09 D

El agua posee una constante dieléctrica de 78.5, un momento dipolar de 1.85 Debyes, y un $pK_a = 7$.

Hay que distinguir dos modalidades de esta técnica de policondensación. La reacción en disolución puede llevarse a cabo a baja temperatura (por debajo de temperatura ambiente), o a alta temperatura (≥ 100 °C). En el caso particular que nos ocupa, la velocidad de reacción en disolución entre un diácido y una diamina es muy baja a temperatura ambiente, es necesaria la activación del grupo carbonilo, del grupo amino o de ambos. Para ello existen estos dos procedimientos ampliamente utilizados:

- 1) **Polimerización en disolución a baja temperatura** empleando diaminas y dicloruros de ácido.
- 2) **Polimerización en disolución a alta temperatura** directa entre diaminas y diácidos, utilizando agentes activantes de la reacción. Empleando el denominado *método de Yamazaki-Higashi*.

En ambos casos hay que remarcar que para la obtención de poliamidas aromáticas (PAAs) se produce una reacción de amidación, que consiste en la adición nucleófila del nitrógeno de la diamina al centro de baja densidad electrónica del carbono carbonílico del diácido o del dicloruro de ácido, con posterior eliminación de una molécula de bajo peso molecular, tal como se muestra en la Figura 1.7.

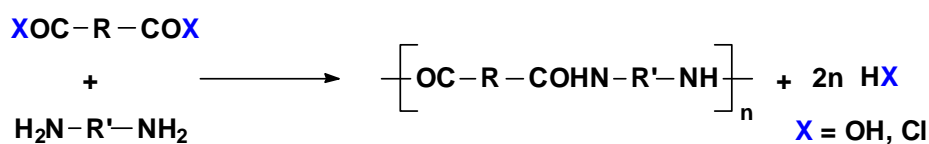


Figura 1.7.- Esquema general de la reacción de poliamidación.

A continuación comentaremos estas dos vías principales de preparación de PAAs:

1) Policondensación en disolución a baja temperatura

Mediante esta técnica se obtienen fundamentalmente poliamidas y poliésteres aromáticos, poliuretanos y poliamida-ácidos (precursores de poliimidas)⁽⁴⁴⁻⁴⁹⁾. El método es especialmente adecuado para monómeros muy reactivos, y se usan disolventes polares capaces de disolver a estos polímeros aromáticos.

Fueron Michler y Zimmermann los primeros en aplicar la policondensación a baja temperatura para obtener poliureas a partir de diaminas aromáticas y fosgeno en disolución de cloroformo⁽⁵⁰⁾, y a partir de entonces se ha convertido en un procedimiento general de síntesis de polímeros, en particular polímeros aromáticos de condensación. Es obligado nombrar las dos PAAs comerciales de mayor relevancia económica, ambas sintetizadas a baja temperatura en disolución, el Nomex® [poli(*meta*-fenilen isoftalamida)], y el Kevlar® [poli(*para*-fenilen tereftalamida)]. Morgan y otros ingenieros de Du Pont las sintetizaron en los años 60 mediante policondensación a baja temperatura a partir de las fenilendiaminas *meta* y *para* sustituidas en combinación con el cloruro de isoftaloilo y tereftaloilo respectivamente, en disolución de NMP y en presencia de CaCl_2 ⁽⁵¹⁾. El Kevlar® es una PAA altamente insoluble debido a la disposición que adoptan sus cadenas macromoleculares en forma de varillas rígidas (*rod like*), debido a su estructura totalmente aromática y *para* sustituida en los anillos bencénicos. Para ser transformada en fibras es necesaria su disolución en ácido sulfúrico concentrado a alta temperatura. El Nomex® presenta una estructura menos lineal debido a la *meta* sustitución, viéndose claramente reducida su energía cohesiva y su tendencia a la cristalización. Esta poliamida puede ser transformada en fibras o recubrimientos mediante disolución en disolventes apróticos polares como NMP, DMA o DMF. En la Figura 1.8 aparecen las unidades estructurales de estas dos PAAs.

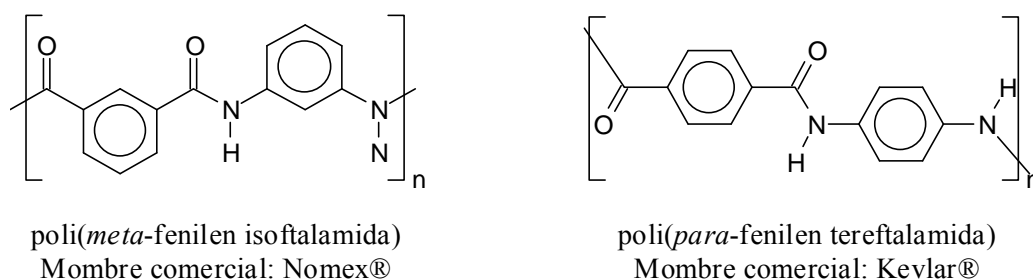
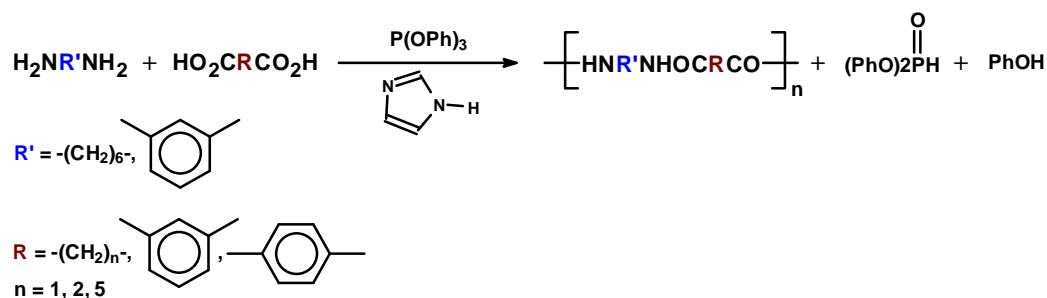


Figura 1.8.- Unidades estructurales de las aramidas comerciales Nomex® y Kevlar®.

Resulta lógico que para este tipo de policondensación, donde la temperatura de reacción es baja, sea necesario emplear especies muy reactivas como son los dihalogenuros de ácido. Siempre que se puedan obtener fácilmente los dicloruros de ácido a partir de los correspondientes diácidos aromáticos a emplear, éste método es preferible para la obtención de PAAs⁽⁵²⁻⁵⁷⁾. La electronegatividad del cloro facilita la extracción de carga del carbono carbonílico activándolo para el ataque del nitrógeno de la diamina. A esto se añade la buena

Es un método de policondensación que se ha utilizado fundamentalmente para obtener poliésteres alifáticos o alifático-aromáticos, pero en la práctica ha alcanzado también importancia en la preparación de polímeros especiales, como resinas epoxi, polisulfonas, polióxido o polisulfuro de fenileno, poli(éter cetonas)s y poliamidas. Para el caso que nos ocupa, la obtención de poliamidas, este método de policondensación a elevada temperatura utiliza directamente como monómeros diácidos, tanto alifáticos como aromáticos, y diaminas aromáticas; siendo clave la presencia de un agente condensante que active la reacción de policondensación entre ambos acelerando la velocidad de la misma. Esta reacción, conocida como poliamidación activada, proporciona poliamidas aromáticas o alifático-aromáticas de elevado peso molecular, y la posibilidad de polimerizar diácidos que no pueden ser transformados fácilmente en los correspondientes dicloruros de ácido.

Ogata y colaboradores describen en 1971 la policondensación de aminoácidos alifáticos, o de diaminas alifáticas o aromáticas en combinación con diácidos alifáticos o aromáticos para obtener poliamidas de bajo peso molecular a temperatura ambiente en disolución de DMF y en presencia de un derivado de fósforo, el trifenilfosfito (TPP), e imidazol⁽⁵⁸⁾. Un esquema de la reacción empleada por Ogata aparece en la Figura 1.9. En ese trabajo ya se apuntaba la posibilidad de que la reacción procediera a través de la formación de un anhídrido mixto entre el diácido y el compuesto de fósforo, seguido de una aminólisis. Se señalaba al imidazol como el responsable de catalizar la reacción, actuando como aceptor ácido para la formación del anhídrido mixto. Asimismo se indicaba que la fuerza dirigente de la reacción de policondensación podría ser el cambio de valencia del átomo de fósforo durante la reacción: pasaría de ser trivalente en forma de fosfito, a ser pentavalente en forma de fosfonato. Los autores introducían el uso de cloruro de litio para el desarrollo de la reacción en fase homogénea, pero no entraban a discutir el efecto de esta sal metálica sobre la policondensación.



- 25 -

Desde ese mismo año, 1971, Yamazaki e Higashi llevan a cabo numerosos estudios sobre la policondensación en disolución utilizando compuestos de fósforo. Para entender el *método de policondensación de Yamazaki-Higashi* empleado en el desarrollo de esta Tesis, resumiremos los principales aspectos del mismo⁽⁵⁹⁻⁶¹⁾.

Las reacciones con derivados de fósforo, en concreto con fosfitos (trifenilfosfito, difenilfosfito, o fenilfosfito) han sido aplicadas satisfactoriamente a la reacción de policondensación directa entre diversos ácidos dicarboxílicos y diaminas, entre diferentes aminoácidos o dipéptidos, y entre diaminas y anhídrido carbónico. En condiciones moderadas se han podido obtener polímeros de alto peso molecular tales como poliamidas, polipéptidos y poliureas respectivamente. Yamazaki e Higashi llegan a la conclusión, tal como afirmaba Ogata, que la fuerza dirigente de la reacción de policondensación en presencia de trifenilfosfito, TPP, ($\text{P}(\text{OPh})_3$) o difenilfosfito, DPP, ($\text{HO-P}(\text{OPh})_2$) es la formación del enlace $\text{P}=\text{O}$, transformándose el TPP en difenil-H-fosfonato ($\text{O}=\text{PH}(\text{OPh})_2$), o el DPP en fenil-H-fosfonato ($\text{O}=\text{PH}(\text{OH})(\text{OPh})$), proceso similar al de obtención de energía en los sistemas biológicos. En la Figura 1.10 se representa un esquema de la biosíntesis proteica en la cual la molécula de adenosin trifosfato (ATP) juega un papel fundamental como fuente de energía en la producción de proteínas. Durante la formación de un enlace peptídico entre dos aminoácidos, el ATP es consumido transformándose en adenosin monofosfato (AMP) y pirofosfato, y regenerado de nuevo.

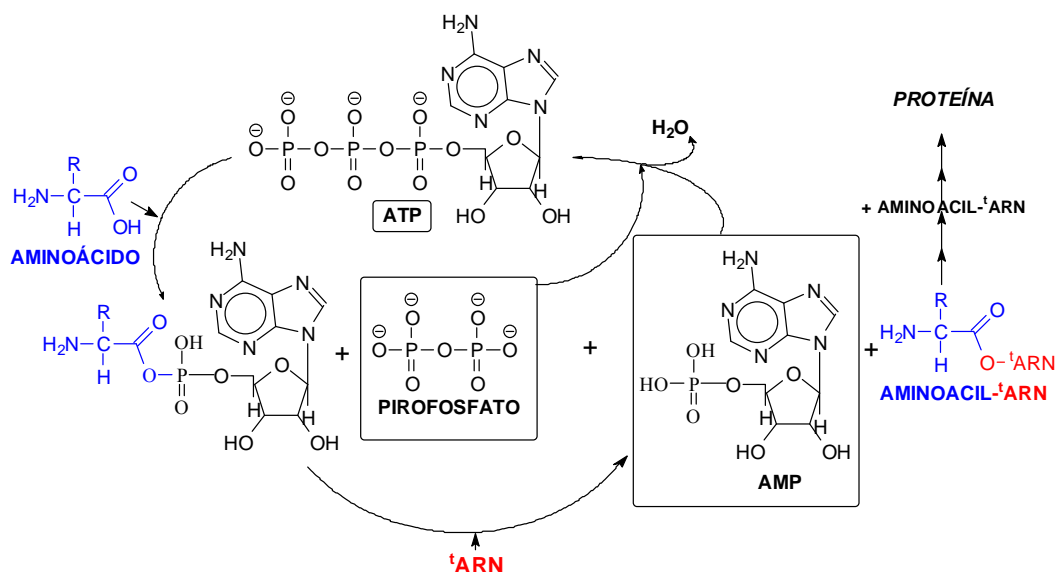


Figura 1.10.- Esquema de la biosíntesis proteica.

La Figura 1.11 representa esquemáticamente el mecanismo de reacción propuesto por Yamazaki e Higashi para la obtención de una amida o poliamida en presencia de TPP y piridina (Pir)^(62,63). El derivado de fósforo favorece la reacción directa entre el diácido y la diamina al facilitar tanto la sustitución nucleofílica del nitrógeno amínico sobre el carbono carbonílico (ahora más electrófilo al formar parte de la sal de N-fosfonio), como la

consiguiente eliminación en forma de fosfonato. El derivado de fósforo actúa por lo tanto como un agente condensante favoreciendo la reacción directa de policondensación.

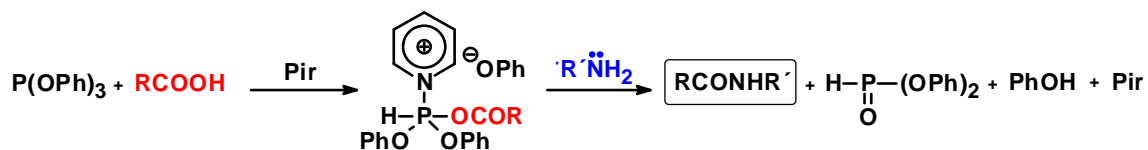


Figura 1.11.- Mecanismo de reacción propuesto por Yamazaki e Higashi para la reacción de poliamidación empleando piridina y TPP como agente condensante.

Esta reacción se aplicó empleando diversos derivados de fósforo, comprobándose que en la mayoría de los casos estudiados el TPP es el derivado que mejores resultados ofrecía, y que tanto la trifenilfosfina, como los tri o dialquilfosfitos, así como los tri o dialquilfosfatos incluido el trifenilfosfato, no resultan ser agentes condensantes efectivos en reacciones de policondensación⁽⁵⁹⁾.

Yamazaki e Higashi investigaron este tipo de reacciones activadas por TPP en presencia de sales metálicas⁽⁶⁴⁻⁶⁶⁾. Realizaron el estudio con distintas sales metálicas, comprobando que los mejores resultados (las poliamidas de mayor peso molecular promedio obtenidas con mayor rendimiento) se conseguían con LiCl o CaCl₂^(67,68). La presencia de estas sales incrementa el poder de solvatación de los disolventes apróticos polares (como la NMP, la DMA o la DMF), favoreciendo la solubilidad de las cadenas de polímero en crecimiento y por consiguiente la obtención de polímeros de mayor peso molecular a igualdad de tiempo y temperatura de reacción.

En policondensación en disolución a alta temperatura empleando agentes condensantes los disolventes más efectivos que permiten obtener de moderados a elevados rendimientos de reacción son los disolventes apróticos polares tipo amida N-metilados. La NMP se ha presentado como el más efectivo en este tipo de reacciones, seguido por la DMA⁽⁶¹⁾.

En el mecanismo de reacción postulado por Yamazaki e Higashi, la piridina juega un papel fundamental. Estos autores estudiaron el efecto de la basicidad de la amina terciaria empleada y comprobaron que la viscosidad inherente (η_{inh}) del polímero final incrementa con el incremento de basicidad, siempre que existan pequeños impedimentos estéreos entorno al átomo de nitrógeno^(59,69). Como ejemplo, para la reacción concreta entre el ácido tereftálico (TPA) y la *para*-metilendianilina (MDA) usando TPP en presencia de varias aminas terciarias, los resultados aparecen recogidos en la Tabla 1.2.

Tabla 1.2.- Resultados de la policondensación fosforilante entre TPA y MDA en presencia de varias aminas terciarias⁽⁶⁹⁾.

Amina Terciaria	<i>pKa</i>	$\eta_{inh}^a / \text{dLg}^{-1}$
γ -Picolina (4-metilpiridina)	6.02	1.24
β -Picolina (3-metilpiridina)	5.52	0.90
Piridina	5.23	0.94
α -Picolina (2-metilpiridina)	5.97	0.15
2,6-Lutidina (2,6-dimetilpiridina)	6.99	0.14

TPA = MDA = 0.01 mol; TPP = 0.02 mol; LiCl = 2.0 g; Pir/NMP = 10/40 (ml/ml); T = 100 °C; t = 2 h.

^a La viscosidad fue medida en H₂SO₄ a 30 °C.

Con respecto a la temperatura de reacción, es de esperar que altas temperaturas favorezcan tanto la reactividad como la solubilidad del polímero en crecimiento, pero si se sobrepasa un cierto valor de temperatura se pueden producir reacciones secundarias que disminuyen el peso molecular del polímero. Se requiere por tanto una temperatura óptima de reacción. Experimentalmente se ha comprobado que por encima de 120 °C la viscosidad de la poliamida sintetizada decrece gradualmente con el aumento de temperatura, mientras que por debajo de 90 °C se produce una falta de reactividad conduciendo también a especies de bajo peso molecular. La temperatura de reacción idónea según lo establecido por Yamazaki-Higashi para muchas de las poliamidaciones estudiadas ha de encontrarse en torno a 100-120 °C.

A lo largo de estos años hasta nuestros días numerosos autores han continuado estudiando las mejores condiciones para la obtención de PAAs de elevado peso molecular mediante policondensación fosforilante. Es imposible determinar una serie idónea de condiciones únicas para todos los sistemas, cada pareja de monómeros a combinar para obtener una poliamida es un caso particular a estudiar, aquí se han resumido los aspectos básicos a tener en cuenta para optimizar una reacción concreta de poliamidación fosforilante. A modo de ejemplo, en las siguientes tablas se exponen algunos de los mejores resultados reportados por estos y otros autores para algunas PAAs de interés.

Tabla 1.3.- Preparación de varias PAAs mediante policondensación fosforilante⁽⁶¹⁾.

Ácido dicarboxílico	Diamina	$\eta_{inh}^a / \text{dLg}^{-1}$
ácido isoftálico	<i>para</i> -fenilendiamina	1.14
	<i>para</i> -oxidianilina	1.34
	<i>para</i> -metilendianilina	0.93
<i>para</i> -aminobenzoico		1.32
<i>meta</i> -aminobenzoico		0.43

[monómero] = 0.6 mol/l; TPP = 1.0 mol/mol de monómero; 4% (peso/peso de NMP/Pir) de LiCl; Pir/NMP = 15/20 (ml/ml); T = 100 °C; t = 3 h.

^a La viscosidad fue medida en H₂SO₄ a 30 °C.

Tabla 1.4.- Preparación de varias politereftalamidas por policondensación fosforilante⁽⁶⁹⁾.

Diamina	η_{inh}^a / dLg^{-1}
<i>para</i> -fenilendiamina	0.49 (6.20) ^b
<i>para</i> -oxidianilina	2.16
<i>para</i> -metilendianilina	1.56
<i>para</i> -diaminodifenilsulfona	0.23

[monómero] = 0.2 mol/l; TPP = 2.0 mol/mol de monómero; 4% (peso/peso de disolvente) de LiCl; Pir/NMP = 10/40 (ml/ml); T = 120 °C; t = 2 h.

^a La viscosidad fue medida en H₂SO₄ a 30 °C.

^b [monómero] = 0.08 mol/l; TPP = 2.0 mol/mol de monómero; 5% (peso/peso de disolvente) de CaCl₂ y 1.6% (peso/peso de disolvente) de LiCl; Pir/NMP = 10/50 (ml/ml); T = 115 °C; t = 2.5 h ⁽⁷⁰⁾.

Aún hoy el mecanismo por el que transcurre la policondensación de poliamidas aromáticas mediante derivados de fósforo no está universalmente aceptado. Algunos admiten la posibilidad de sintetizar PAAs por esta vía en ausencia de piridina⁽⁶⁵⁾. En este trabajo Higashi, Ogata y Akiyama referencian la obtención de poli(*para*-fenilen tereftalamidas) de elevada viscosidad inherente en presencia de TPP y sales metálicas (CaCl₂/LiCl) en NMP a 100 °C, pero en ausencia de base. Este hecho fue sorprendente a la luz del mecanismo de policondensación fosforilante reiteradamente propuesto por Higashi y colaboradores en el que la reacción promovida por el fosfito requería una base orgánica como la piridina o similar, por proceder a través de la sal de N-fosfonio derivada^(64,71,72). La posibilidad de sintetizar PAAs en ausencia de piridina pone en tela de juicio que la policondensación fosforilante transcurra por la vía propuesta por Yamazaki e Higashi, y el mecanismo de reacción que goza de mayor aceptación actualmente es el propuesto por Aharoni⁽⁷³⁾.

Aharoni basó sus resultados en un amplio estudio de RMN de la reacción. Siempre que la policondensación tiene lugar en ausencia de piridina, los espectros tanto de infrarrojo, como de ¹H y ¹³C de RMN revelan la presencia de fenol libre, y un pormenorizado estudio de RMN permite detectar aminofenoxifosfina como intermedio de reacción. Basándose en estos resultados Aharoni propone un nuevo mecanismo para la reacción de poliamidación fosforilante (Figura 1.12). Comprobó que el TPP es estable en DMA a 100 °C, y que en esas condiciones la interacción entre el TPP y la piridina parece no existir o ser despreciable ya que nunca detectó la presencia de sal de N-fosfonio de piridina en las mezclas de reacción. En cambio la detección de aminofenoxifosfina le llevó a afirmar que el desplazamiento del fenol por reacción del TPP con la diamina primaria es más rápido que la reacción del TPP con el diácido para formar fenilester. En el mecanismo propuesto por Aharoni la interacción inicial se produce entre el par electrónico del nitrógeno amínico y los orbitales *d* vacíos del fósforo. El paso limitante de la reacción es por tanto la conversión de TPP en aminofenoxifosfina por reacción con la amina. El proceso siguiente es la formación de un intermedio fósforo-amina-ácido producto del anclaje del ácido al fósforo de la aminofenoxifosfina anteriormente formada. En este intermedio, y gracias a la proximidad entre los grupos reactivos, se produce un ataque nucleofílico por parte del nitrógeno del grupo amina al grupo carboxilo del ácido dando dos productos de reacción:

una amida y difenil-H-fosfonato. En este mecanismo el agente condensante (TPP) reacciona primeramente con la especie más nucleófila, la diamina, en vez de con el diácido como postulaban Yamazaki e Higashi.

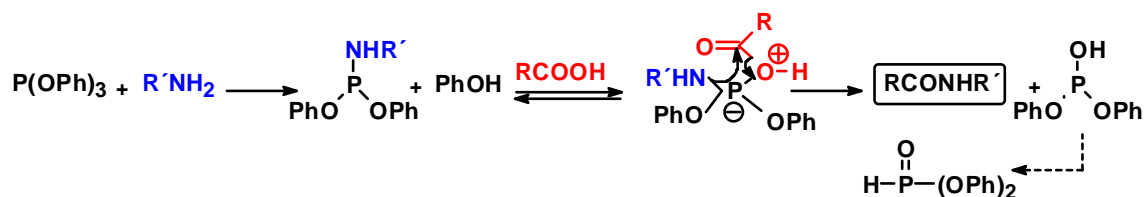


Figura 1.12.- Mecanismo propuesto por Aharoni para la reacción de policondensación fosforilante.

Según este mecanismo propuesto por Aharoni, la policondensación no requiere de la presencia de una base orgánica en el medio de reacción, pudiéndose alcanzar valores aceptables de pesos moleculares para PAs preparadas a partir de aminoácidos alifáticos o aromáticos, o a partir de diaminas aromáticas (las diaminas alifáticas son tan nucleófilas que promueven un gran número de reacciones secundarias) en combinación con diácidos, tanto alifáticos como aromáticos, en ausencia de piridina. Ahora bien, se demuestra que la presencia de esta base en el medio de reacción exhibe efectos beneficiosos para prácticamente todas las combinaciones de monómeros empleadas, acelerando sustancialmente la reacción de poliamidación e incrementando el peso molecular final de la PA obtenida. Este hecho apunta a que la piridina actúa como extractor protónico favoreciendo la formación y evolución del intermedio fósforo-amina-ácido, pero su ausencia no impide la evolución de dicho intermedio hasta alcanzar la amida final. La Figura 1.13 representa el mecanismo de reacción propuesto por Aharoni en presencia de piridina.

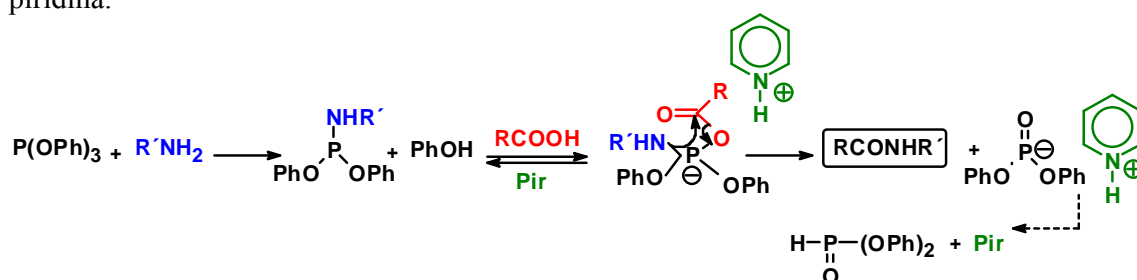


Figura 1.13.- Mecanismo propuesto por Aharoni para la reacción de policondensación fosforilante en presencia de piridina.

Ahora bien, en su mecanismo Aharoni obvia el papel de la sal metálica, cuando se sabe que ésta participa en la reacción y se puede determinar una concentración óptima de la misma para la cual la PA obtenida presenta el valor más elevado de peso molecular promedio. Es de sobra conocido que las moléculas de LiCl o CaCl₂ mejoran la solubilidad de las cadenas de polímero en crecimiento, tal como se ha explicado con anterioridad, permitiendo la obtención de PAs de mayor peso molecular. Incluso se ha planteado la idea de que estas moléculas no sólo incrementen el poder de solvatación de los disolventes en policondensación fosforilante, si no que también participen activamente en la reacción

formando complejos con el TPP o con la piridina que contribuyan de manera positiva en la reacción. Por esta y otras razones, el mecanismo propuesto por Aharoni no justifica todos los hechos experimentales observados y aún hoy se continúan realizando estudios de esta reacción, tanto teóricos como experimentales, con el fin de confirmar todos los pasos e intermedios del mecanismo.

Desde el comienzo del estudio de la policondensación activada hasta nuestros días, continúa la investigación en el desarrollo de nuevos agentes condensantes aún más reactivos. Debido al requerimiento de una cantidad estequiométrica de los mismos en el desarrollo de la reacción, el factor económico dirige actualmente la investigación en este campo hacia la síntesis de nuevos agentes lo suficientemente baratos como para resultar viable su aplicación⁽⁷⁴⁻⁸³⁾.

Terminamos este apartado señalando que aunque el método de policondensación fosforilante aún no haya sido aplicado a escala industrial con fines comerciales, es un procedimiento muy versátil para obtener PAAs de elevado peso molecular, y especialmente indicado para poliamidas experimentales.

1.b.- Experimental

En la Parte Experimental del presente Capítulo abordamos la purificación y la síntesis de los monómeros empleados (diaminas, diácidos y dicloruros de ácido), así como las reacciones de polimerización utilizadas para sintetizar las poliamidas aromáticas. Resumimos la síntesis de los cloruros derivados de etilenglicol de diferentes pesos moleculares usados en la modificación química de las PAAs, la síntesis del modelo de reacción empleado para poner a punto la reacción de modificación, y la síntesis de las PAAs-g-PEG. En este apartado también se recogen las distintas técnicas empleadas para la caracterización y la evaluación de las principales propiedades de las PAAs sintetizadas, detallándose las condiciones en las que fueron analizadas las muestras en cada técnica.

Los materiales de partida y disolventes que se recogen a continuación fueron utilizados sin purificación o fueron purificados por los métodos que se describen:

La N,N-dimetilacetamida, **DMA**, y la N,N-dimetilformamida, **DMF**, se destilaron a presión reducida dos veces consecutivas, la primera sobre CaH_2 , y la segunda sobre tamiz molecular activado (4 Å). La N-metil-2-pirrolidona, **NMP**, se destiló a presión reducida dos veces consecutivas, primeramente sobre pentóxido de fósforo y a continuación sobre hidruro de calcio, almacenándose posteriormente sobre tamices moleculares (4 Å). Todos los disolventes se conservaron resguardados de la luz.

El cloruro de trimetilsililo, **TMSC** ($\geq 98.0\%$), la **piridina** anhidra (99.8 %), el trietilenglicol monometiléter, **TEG** ($\geq 97.0\%$), los dos polietilenglicoles monometiléter, **PEGs**, de peso molecular promedio en número 550, y 1000, y la amina *para-t*-butilanilina, ***p*^tBA** ($\geq 99.0\%$), fueron suministrados por Sigma-Aldrich y empleados sin purificación adicional. El cloruro de tionilo, **SOCl_2** de grado de síntesis, fue suministrado por Scharlau.

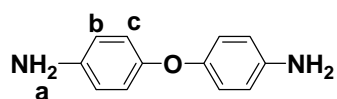
El **LiCl** (Sigma-Aldrich 99%) se secó en un horno a 250 °C por espacio de 12 horas.

El trifenilfosfito, **TPP** (Sigma-Aldrich 97%), se destiló dos veces a presión reducida (0.2 mbar, $T_{\text{contacto}} = 165\text{-}170\text{ }^\circ\text{C}$) sobre CaH_2 , y se conservó bajo atmósfera inerte resguardado de la luz.

El bromuro de tetrabutilamonio, **Bu_4NBr** (Sigma-Aldrich 99%), se trató durante 1 día entero en desecador a vacío en presencia de P_2O_5 .

1.b.1.- Síntesis y Purificación de Monómeros

1.- Diamina *para*-oxidianilina (ODA)



La diamina *para*-oxidianilina, también llamada *para*-diaminodifenileter (**ODA**) (≥ 99.0 % Aldrich) se sublimó a presión reducida evitando su fusión (Punto de fusión: 190 ± 2 °C), y se comprobó su grado de pureza mediante análisis elemental ($C_{12}H_{12}N_2O$, 200.24 g/mol, calculado: C = 71.98 %, H = 6.04 %, N = 13.99 %, encontrado: C = 71.90 %, H = 6.00 %, N = 13.88 %), y espectroscópico (1H -RMN (DMSO- d_6 , 300 MHz, δ , ppm): 6.63 (dt, 4H, H_c); 6.51 (dt, 4H, H_b); 4.78 (s, 4H, H_a)). Un esquema del montaje empleado para sublimar aparece en la Figura 1.14.

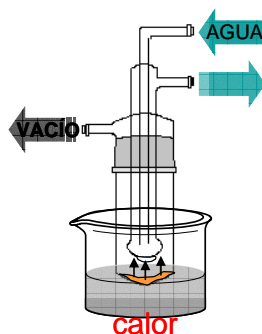
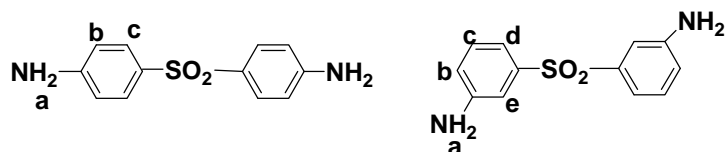


Figura 1.14.- Esquema del proceso de sublimación.

2.- Diaminas *para*- y *meta*-diaminodifenilsulfona (DDS y *m*DDS)



Las diaminas difenilsulfona *para* y *meta* sustituidas (**DDS** y ***m*DDS**) (97 % Aldrich) se recrystalizaron en agua destilada (proporciones en peso 1:300 DDS:H₂O, y 1:500 *m*DDS:H₂O). Tras optimizar el protocolo de calentamiento, el protocolo elegido que asegura el secado completo de las diaminas sin degradarlas fue el siguiente: 24 horas en estufa a 50 °C en presencia de P₂O₅, a continuación 1 noche en desecador a vacío a 60-70 °C, y por último sucesivos calentamientos rápidos de 5-10 minutos a 85, 100 y 115 °C.

Según los análisis calorimétricos, tanto la DDS como la *m*DDS, presentan un intervalo de punto de fusión bastante estrecho (179 ± 5 °C y 175 ± 5 °C respectivamente), propio de sustancias con elevado grado de pureza.

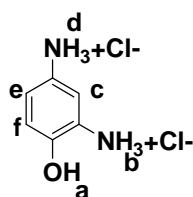
La pureza final de ambas diaminas se comprobó mediante análisis elemental y espectroscópico:

DDS ($C_{12}H_{12}N_2O_2$, 248.30 g/mol, calculado: C = 58.05 %, H = 4.87 %, N = 11.28 %, S = 12.91 %, encontrado: C = 57.85 %, H = 4.80 %, N = 11.20 %, S = 12.85 %), (1H -RMN (DMSO- d_6 , 300 MHz, δ , ppm): 7.44 (dt, 4H, H_c); 6.57 (dt, 4H, H_b); 6.00 (s, 4H, H_a)).

***m*DDS** ($C_{12}H_{12}N_2O_2$, 248.30 g/mol, calculado: C = 58.05 %, H = 4.87 %, N = 11.28 %, S = 12.91 %, encontrado: C = 58.00 %, H = 4.85 %, N = 11.21 %, S = 12.87 %), (1H -RMN

(DMSO- d_6 , 300 MHz, δ , ppm): 7.20 (t, 2H, H_c); 7.02 (t, 2H, H_e); 6.93 (ddd, 2H, H_d); 6.76 (ddd, 2H, H_b); 5.65 (s, 4H, H_a)).

3.- Diamina 2,4-diaminofenol clorhidrato (2,4DPH·2HCl)

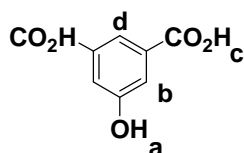


La diamina 2,4-diaminofenol en forma de clorhidrato (2,4DPH·2HCl = $(H_2N)_2C_6H_3OH \cdot 2HCl$, 98 % Aldrich), se usó tal cual fue recibida, sin previa purificación.

El único tratamiento que se realizó previo a su utilización fue calentar a 40-50 °C en desecador a vacío en presencia de P_2O_5 , comprobándose por TGA la ausencia de posibles trazas de humedad al no encontrarse pérdida de peso alguna en torno a 100 °C.

Se comprobó su grado de pureza mediante análisis elemental ($C_6H_{10}N_2OCl_2$, 197.06 g/mol, calculado: C = 36.57 %, H = 5.11 %, N = 14.22 %, Cl = 35.98 %, encontrado: C = 36.50 %, H = 5.09 %, N = 14.18 %, Cl = 36.00 %), y espectroscópico (1H -RMN (DMSO- d_6 , 300 MHz, δ , ppm): 10.96 (s, 1H, O- H_a); 10.06 (s, 3H, H_b o H_d); 7.38 (d, 1H, H_c); 7.15 (dd, 1H, H_e); 7.09 (d, 1H, H_f); 3.88 (s, 3H, H_b o H_d)).

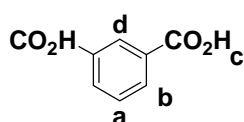
4.- Diácido 5-hidroxiisoftálico (5OH)



El diácido 5-hidroxiisoftálico (5OH) (97 % Aldrich) se recrystalizó en agua destilada (proporción en peso 1:33 5OH:H₂O). Tras el filtrado es necesario seguir un protocolo adecuado de calentamiento para secar el producto: 24 horas en estufa a 50-60 °C en presencia de P_2O_5 , 12 horas a 70 °C en desecador a vacío, 2 horas más a 100 °C y 5-10 minutos a 150 °C.

La pureza final del producto se comprobó mediante análisis elemental ($C_8H_6O_5$, 182.13 g/mol, calculado: C = 52.76 %, H = 3.32 %, encontrado: C = 52.75 %, H = 3.30 %), y espectroscópico (1H -RMN (DMSO- d_6 , 300 MHz, δ , ppm): 13.12 (s, 2H, -COOH_c); 10.15 (s, 1H, C_{ar}-OH_a); 7.94 (t, 1H, H_d); 7.52 (d, 2H, H_b)).

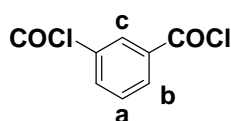
5.- Diácido isoftálico (IPA)



El diácido isoftálico (**IPA**) suministrado por Aldrich con una pureza ≥ 99.5 %, fue empleado tal como se recibió, sin necesidad de purificación adicional. Solamente se procedió a un calentamiento durante 5-15 minutos a 100-110 °C en desecador a vacío.

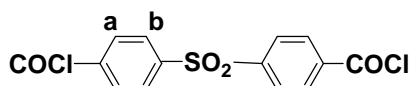
Su pureza se corroboró mediante análisis elemental y espectroscópico ($C_8H_6O_4$, 166.13 g/mol, calculado: C = 57.84 %, H = 3.64 %, encontrado: C = 57.81 %, H = 3.60 %), (1H -RMN (DMSO- d_6 , 300 MHz, δ , ppm): 13.26 (s, 2H, -COOH_c); 8.48 (t, 1H, H_d); 8.16 (dd, 2H, H_b); 7.63 (t, 1H, H_a)).

6.- Cloruro de isoftaloilo (**IPC**)



El cloruro de isoftaloilo (**IPC**) (≥ 98.0 % Fluka) fue purificado mediante sublimación a presión reducida. Con un vacío de 0.01 mbar, a 50-60 °C (Punto de fusión = 43-44 °C, Punto de ebullición a presión atmosférica = 276 °C) se obtiene el producto cristalino puro: análisis elemental: $C_8H_4O_2Cl_2$, 203.02 g/mol, calculado: C = 47.33 %, H = 1.99 %, Cl = 34.92 %, encontrado: C = 47.30 %, H = 1.98 %, Cl = 34.89 %. Análisis espectroscópico: 1H -RMN ($CDCl_3$, 300 MHz, δ , ppm): 8.86 (t, 1H, H_c); 8.42 (dd, 2H, H_b); 7.73 (t, 1H, H_a).

7.- Cloruro *para*-sulfonildibenzoilo (**DSC**)



El cloruro *para*-sulfonildibenzoilo (**DSC**), se sintetizó a partir del correspondiente diácido (DSA pureza del 98 % Aldrich) con cloruro de tionilo ($SOCl_2$) actuando como disolvente y reactivo (10-15 veces la cantidad estequiométrica añadida de diácido). Se añadieron unas gotas de DMF como catalizador, y la reacción se mantuvo a reflujo durante 3-4 horas. Se empleó un tubo de cloruro cálcico a la salida del refrigerante para evitar la entrada de posibles trazas de humedad ambiental durante la reacción. La disolución final se dejó enfriar durante unos minutos, pasados los cuales se procedió a eliminar el exceso de $SOCl_2$ mediante destilación a presión reducida (15 mbar) a una temperatura de contacto de 40-50 °C. Antes de llegar a sequedad se añadió tolueno anhidro, que posteriormente se eliminó por destilación a ese mismo vacío (Temperatura de contacto = 60-70 °C), con el objeto de arrastrar todo el $SOCl_2$ residual y lavar el producto. El crudo color verde claro primeramente se disolvió en Tolueno a reflujo (proporción en peso 1:30 DSC:Tolueno) en presencia de carbón activo para eliminar su coloración verdosa, y forzando su precipitación sumergiendo el filtrado en un baño de aire líquido o nieve carbónica y acetona (-78 °C). Finalmente los cristales ya blancos del producto se purificaron mediante sublimación a

presión reducida (0.10 mbar T = 160-170 °C teniendo en cuenta que el Punto de ebullición del DSC a 1 mbar es 218-220 °C).

El producto se caracterizó mediante análisis elemental: $C_{14}H_8O_4SCl_2$, 343.18 g/mol, calculado: C = 49.00 %, H = 2.35 %, S = 9.34 %, Cl = 20.66 %, encontrado: C = 48.90 %, H = 2.30 %, S = 9.29 %, Cl = 20.63 %; y análisis espectroscópico: 1H -RMN ($CDCl_3$, 300 MHz, δ , ppm): 8.27 (dt, 4H, H_b); 8.11 (dt, 4H, H_a).

1.b.2.- Reacciones de Policondensación

1.b.2.1.- POLICONDENSACIÓN A BAJA TEMPERATURA

Las poliamidas aromáticas sintetizadas por el método de policondensación a baja temperatura derivan de las diaminas empleadas en combinación con los distintos dicloruros de ácido. El dicloruro del ácido isoftálico (**IPC**) se combinó con la *para*-oxidianilina (**ODA**), así como con las diaminas difenilsulfona *para* (**DDS**) y *meta* (**mDDS**) sustituidas. También se sintetizaron las PAAs derivadas de estas dos últimas diaminas sulfonadas en combinación con el dicloruro derivado del ácido *para*-difenilsulfonadicarboxílico (**DSC**). Por último, la diamina 2,4-diaminofenol (**2,4DPH**) se hizo reaccionar mediante este método con los dos dicloruros anteriormente citados: el **IPC** y el **DSC**.

Todas estas PAAs se obtuvieron siguiendo el procedimiento general que se describe a continuación:

En un matraz de tres bocas bajo atmósfera inerte se añaden 10 mmoles de la diamina y 10 ml de DMA, se agita la disolución a temperatura ambiente hasta la completa disolución de la diamina. A continuación se baja la temperatura a 0 °C mediante un baño de agua y hielo, y se añaden lentamente 2.5 ml de cloruro de trimetilsililo (TMSCl). Se retira el baño de hielos y se agita a temperatura ambiente unos 15 minutos para asegurar la formación de la diamina sililada. Transcurrido ese tiempo se vuelve a bajar la temperatura a 0 °C, y una vez alcanzada esa temperatura se añaden rápidamente los 10 mmoles del dicloruro de ácido empleado junto con otros 10 ml de DMA. Toda la mezcla de reacción se mantiene agitando a 0 °C durante 1 hora aproximadamente, y seguidamente se deja que alcance progresivamente temperatura ambiente. Al cabo de 3 horas la masa viscosa de reacción se precipita cuidadosamente en 500 ml de agua, y se lava con distintas fracciones de 200 ml de agua caliente y etanol caliente. La PAA precipitada se lava posteriormente en Soxhlet con un disolvente adecuado durante 1 o 2 días, y se seca a vacío durante una noche a 100 °C. Un esquema de la reacción aparece en la Figura 1.15.

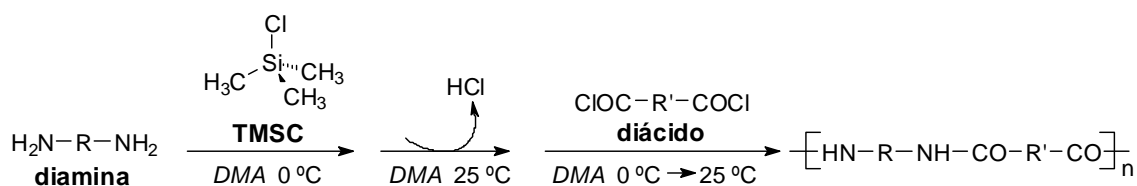


Figura 1.15.- Esquema de policondensación a baja temperatura.

La extracción en Soxhlet de estas 7 PAAs se llevó a cabo con agua destilada durante 24 horas, seguida de una segunda extracción con etanol durante otras 24 horas. Sólo en el caso de la **DDS-IP** y **mDDS-IP** se empleó también acetona como disolvente durante la extracción.

1.b.2.2.- POLICONDENSACIÓN A ALTA TEMPERATURA

Las PAAs de este trabajo sintetizadas por el método de policondensación fosforilante a elevada temperatura derivan de los ácidos isoftálico (**IPA**) y 5-hidroxiisofáltico (**5OH**), y de las diaminas *para*-oxidianilina (**ODA**), *meta*-difenisulfona (**mDDS**) y *para*-difenisulfona (**DDS**). Para la síntesis de estas PAAs se siguió el siguiente procedimiento general:

En un matraz de tres bocas provisto de agitación mecánica y bajo corriente dinámica de nitrógeno, se disolvieron 10,0 mmoles de diácido en 20 ml de NMP seca, 2,5 moles de piridina anhidra por cada mol de diácido añadido (2 ml), y un 5% (p/p) (1,0 g) de LiCl con respecto al volumen total de disolvente. Una vez disuelto el diácido se añadieron 10,0 mmoles de diamina y 2,2 moles de trifenilfosfito por cada mol de diácido añadido, es decir, 5,8 ml de TPP gota a gota a lo largo de 30 minutos. A continuación el matraz se introdujo en un baño de aceite de silicona precalentado a 105-110 °C, y la reacción se mantuvo con agitación mecánica a esa temperatura durante 6 horas. Pasado ese tiempo se dejó enfriar el sistema hasta temperatura ambiente, la disolución viscosa se precipitó en agua destilada fría, y se lavó repetidas veces con agua destilada caliente. Se extrajo en Soxhlet primeramente con agua destilada y posteriormente con etanol, y por último el polímero se secó a vacío a 100 °C en presencia de pentóxido de fósforo. Los rendimientos fueron cuantitativos en todos los casos. La Figura 1.16 representa un esquema del montaje empleado y de la reacción de policondensación a alta temperatura.

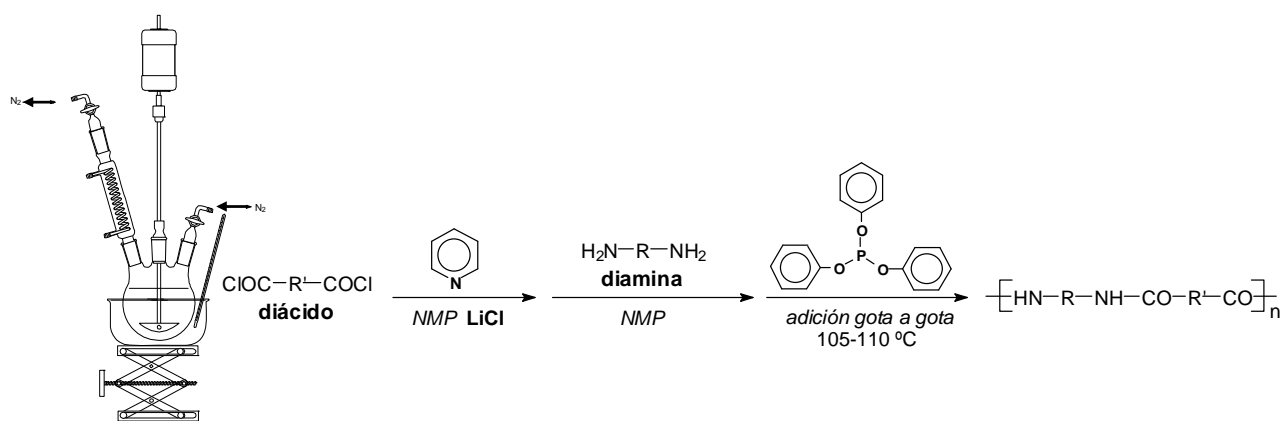
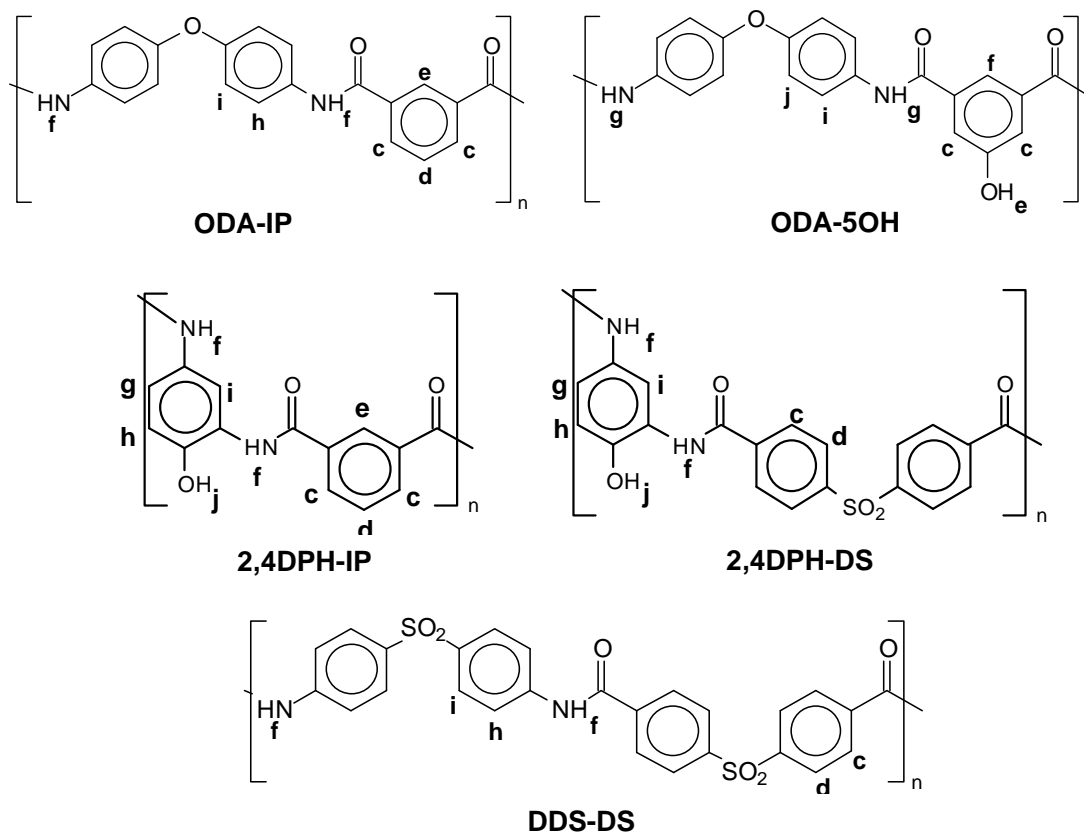


Figura 1.16.- Montaje y esquema de policondensación fosforilante a alta temperatura.

Todas las policondensaciones, tanto a baja como a alta temperatura, se repitieron a lo largo del trabajo numerosas veces a diferentes escalas, llegando en algunos casos hasta los 125 mmoles de monómero. Cuando el volumen de la masa de reacción es muy elevado conviene hacer un seguimiento de la temperatura interior de la mezcla para comprobar que la conducción del calor está siendo eficiente y la disolución se encuentra a 105-110 °C.

Todas las poliamidas sintetizadas fueron caracterizadas mediante ^1H -RMN, y sólo las cuatro PAAs pertenecientes a la familia DDS fueron caracterizadas también mediante ^{13}C -RMN. En la Figura 1.17 se muestran los códigos de letras empleados.



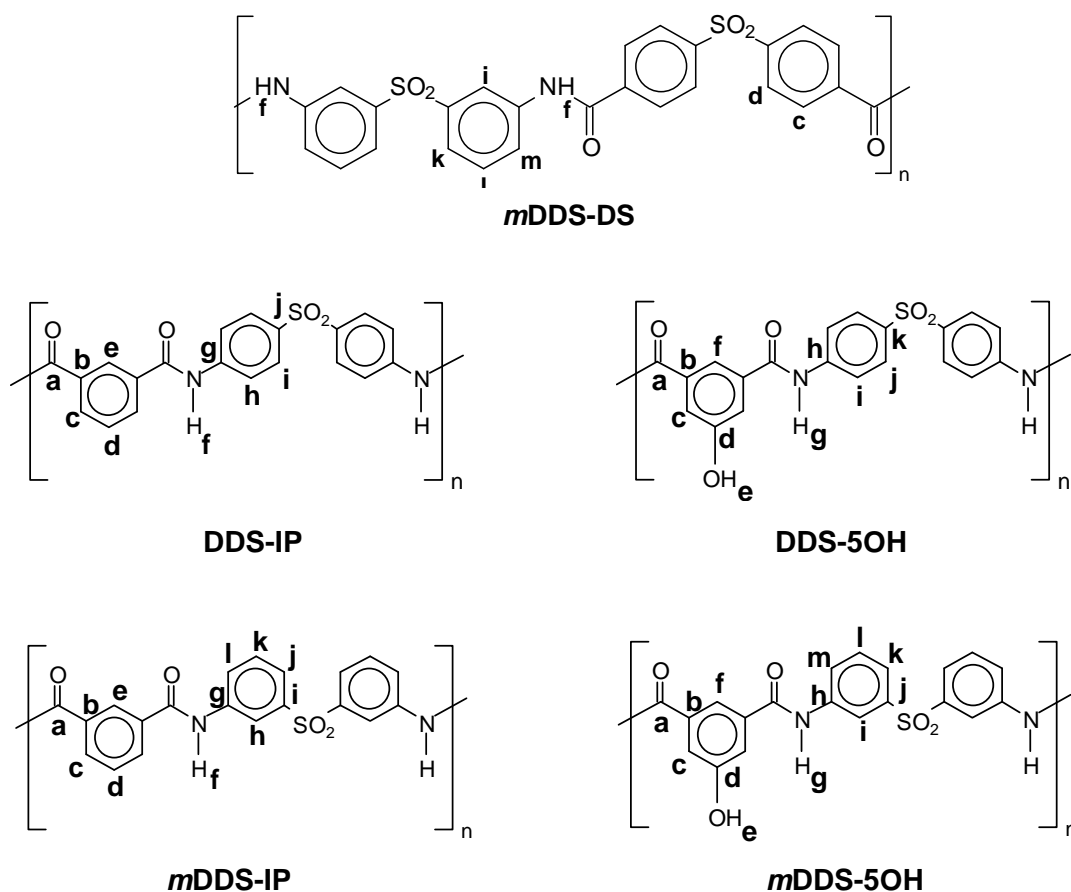


Figura 1.17.- Códigos de letras empleados para la caracterización por RMN de las PAAs sintetizadas.

A continuación se recogen todas las señales de ^1H -RMN (y ^{13}C -RMN cuando proceda) de las PAAs sintetizadas:

ODA-IP: ^1H -RMN (DMSO- d_6 , ppm): 10.45 (s, 2H, H_f), 8.64 (s, 1H, H_e), 8.20 (d, 2H, H_c), 7.62 (t, 1H, H_d); 7.70 (d, 4H, H_h); 7.00 (d, 4H, H_i).

ODA-5OH: ^1H -RMN (DMSO- d_6 , ppm): 10.38 (s, 2H, H_g), 10.18 (s, 1H, H_e), 7.97 (s, 1H, H_f), 7.80 (d, 4H, H_i), 7.52 (s, 2H, H_c), 7.03 (d, 4H, H_j).

2,4DPH-IP: ^1H -RMN (DMSO- d_6 , ppm): 10.33 (s, H_f), 10.31 (s, H_f), 9.76 (s, H_f), 9.73 (s, H_f), 9.66 (s, 1H, H_j), 8.57 (s, H_e), 8.54 (s, H_e), 8.17 (d, 1H, H_c y s, 1H, H_i), 8.12 (d, 1H, H_c), 7.68 (t, 1H, H_d), 7.51 (d, 1H, H_g), 6.93 (d, 1H, H_h).

2,4DPH-DS: ^1H -RMN (DMSO- d_6 , ppm): 10.35 (s, 1H, H_f), 9.77 (s, 1H, H_f), 9.68 (s, 1H, H_j), 8.14 (d, 8H, H_c y H_d), 8.01 (s, 1H, H_i), 7.45 (d, 1H, H_g), 6.89 (d, 1H, H_h).

DDS-DS: ^1H RMN (DMSO- d_6 , δ , ppm): 10.83 (s, 2H, H_f), 8.16 (d, 4H, H_d), 8.11 (d, 4H, H_c), 7.97 (d, 4H, H_i), 7.92 (d, 4H, H_h).

mDDS-DS: ^1H RMN (DMSO- d_6 , δ , ppm): 10.82 (s, 2H, H_f), 8.46 (s, 2H, H_i), 8.17 (d, 4H, H_d y d, 4H, H_c), 8.03 (d, 2H, H_k), 7.68 (d, 2H, H_m), 7.63 (t, 2H, H_l).

DDS-IP: ^1H RMN (DMSO- d_6 , δ , ppm): 10.83 (s, 2H, H_f), 8.51 (s, 1H, H_e), 8.15 (d, 2H, H_c), 8.03 (d, 4H, H_i), 7.95 (d, 4H, H_h), 7.70 (t, 1H, H_d). ^{13}C RMN (DMSO- d_6 , δ , ppm): 166.2 (C_a), 144.2 (C_g), 136.4 (C_j), 135.2 (C_b), 131.9 (C_d), 129.2 y 128.9 (C_c, C_i), 121.0 y 120.8 (C_e, C_h).

DDS-5OH: ^1H RMN (DMSO- d_6 , δ , ppm): 10.75 (s, 2H, H_g), 10.27 (s, 1H, H_e), 8.02 (d, 4H, H_j), 7.94 (d, 4H, H_i), 7.95 (s, 1H, H_f), 7.53 (s, 2H, H_c). ^{13}C RMN (DMSO- d_6 , δ , ppm): 166.2 (C_a), 158.2 (C_d), 144.2 (C_h), 136.5 y 136.7 (C_k, C_b), 129.0 (C_j), 120.9 (C_i), 118.7 y 118.6 (C_f, C_c).

mDDS-IP: ^1H RMN (DMSO- d_6 , δ , ppm): 10.80 (s, 2H, H_f), 8.58 (s, 1H, H_e), 8.51 (s, 2H, H_h), 8.17 (d, 2H, H_c), 8.10 (d, 2H, H_j), 7.70 (t, 1H, H_d), 7.69 (d, 2H, H_l), 7.63 (t, 2H, H_k). ^{13}C RMN (DMSO- d_6 , δ , ppm): 166.0 (C_a), 142.1 y 140.1 (C_i, C_g), 135.2 (C_b), 131.8 (C_c), 131.1 y 129.5 (C_k, C_d), 127.9 (C_l), 125.6 (C_e), 123.0 (C_j), 119.1 (C_h).

mDDS-5OH: ^1H RMN (DMSO- d_6 , δ , ppm): 10.72 (s, 2H, H_g), 10.26 (s, 1H, H_e), 8.50 (s, 2H, H_i), 8.08 (d, 2H, H_k), 8.02 (s, 1H, H_f), 7.65 (d, 2H, H_m y t, 2H, H_l), 7.55 (s, 2H, H_c). ^{13}C RMN (DMSO- d_6 , δ , ppm): 165.4 (C_a), 157.6 (C_d), 141.4 y 140.2, (C_j, C_h), 135.9 (C_b), 130.4 (C_l), 124.8 (C_m), 122.3 (C_k), 118.4, 117.9 y 117.8 (C_i, C_f, C_c).

1.b.3.- Síntesis de Poliamidas-*g*-PEG

1.b.3.1.- PREPARACIÓN DE LOS CLORUROS DE ETILENGLICOL

En un primer paso se sintetizaron tres cloruros a partir de: trietilenglicol monometiléter, TEG, y de dos polietilenglicoles monometiléter, PEGs, de peso molecular promedio en número 550, y 1000. Tanto el TEG como el PEG-550, son líquidos a temperatura ambiente, mientras que el PEG-1000 se presenta como un semisólido a dicha temperatura.

Para la síntesis de los tres cloruros se disolvieron en un matraz provisto de un tubo de cloruro cálcico x moles del PEG correspondiente, en 5x moles de tolueno anhidro o seco (destilado sobre tamiz molecular activado (4Å)). A continuación se añadieron 2x moles de cloruro de tionilo (SOCl₂) y se subió lentamente la temperatura manteniéndose el sistema

agitado y a reflujo de tolueno (110 °C) durante 5 horas. En el caso más sencillo de la síntesis del CITEG el seguimiento de la reacción se llevó a cabo mediante cromatografía en placa fina (TLC), empleando como fase móvil hexano:acetato de etilo 1:6.

Para aislar el cloruro sintetizado se dejó enfriar la masa de reacción y se procedió a eliminar el exceso de SOCl_2 mediante destilación a vacío (15 mbar) a temperatura ambiente, y posteriormente el tolueno a ese mismo vacío y 50-60 °C. El residuo antes de sequedad se lavó repetidas veces con pequeños volúmenes de tolueno que se eliminan nuevamente por destilación. Para eliminar completamente posibles restos de PEG no modificado y tolueno, la muestra se disolvió en agua destilada y se extrajo dos veces con acetato de etilo. La fase orgánica resultante se lavó con 3 porciones de una disolución acuosa saturada de bicarbonato sódico, y con otras 3 porciones de agua destilada. Finalmente la fase orgánica se secó añadiendo sulfato magnésico, y se eliminó el acetato de etilo a presión reducida. En la Tabla 1.5 y 1.6 se presentan los resultados de espectrometría de masas para estos intermedios.

Tabla 1.5.- Resultados de los pesos moleculares (promedio en número para los PEGs) de los etilenglicol monometiléter empleados, según espectrometría de masas.

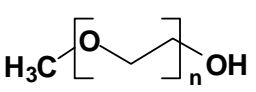
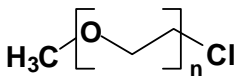
Compuesto	Unidad estructural	n	Peso molecular promedio (g/mol)
TEG		3	164
PEG-550		12	561
PEG-1000		26	1177

Tabla 1.6.- Resultados de los pesos moleculares (promedio en número para los CIPEGs) de los cloruros de etilenglicol monometiléter sintetizados, según espectrometría de masas.

Compuesto	Unidad estructural	n	Peso molecular promedio (g/mol)
CITEG		3	182
CIPEG-550		12	579
CIPEG-1000		26	1196

A continuación se llevó a cabo la caracterización espectroscópica por ^1H -RMN del CITEG y de los CIPEGs:

CITEG ^1H -RMN (CDCl_3 , 300 MHz, δ , ppm): 3.75 (t, 2H, $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{Cl}$); 3.65 (m, 8H, $-\text{O}-(\text{CH}_2)_2-\text{O}-$); 3.53 (dd, 2H, $-\text{OCH}_2-\text{CH}_2-\text{Cl}$); 3.38 (s, 3H, CH_3).

CIPEG-550 ^1H -RMN (CDCl_3 , 300 MHz, δ , ppm): 3.75 (t, 2H, $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{Cl}$); 3.64 (dd, 40H, $-\text{O}-(\text{CH}_2)_2-\text{O}-$); 3.53 (dd, 2H, $-\text{OCH}_2-\text{CH}_2-\text{Cl}$); 3.37 (s, 3H, CH_3).

CIPEG-1000 ^1H -RMN (CDCl_3 , 300 MHz, δ , ppm): 3.75 (t, 2H, $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{Cl}$); 3.64 (dd, 100H, $-\text{O}-(\text{CH}_2)_2-\text{O}-$); 3.53 (dd, 2H, $-\text{OCH}_2-\text{CH}_2-\text{Cl}$); 3.37 (s, 3H, CH_3).

Mediante ATR-FTIR se observaron las siguientes bandas de absorción significativas para los cloruros de PEG sintetizados: O-CH₃st (2875 cm⁻¹), -CH₃δas y -CH₂δ (1456 cm⁻¹), -CH₃δsi (1350 cm⁻¹ doblete en materiales sólidos), CH₂-O-CH₂st as (1103 cm⁻¹), -CH₂γ (850 cm⁻¹), y 2 bandas anchas entorno a 739 y 662 cm⁻¹, correspondientes a C-Clst (isomería de rotación).

1.b.3.2.- SÍNTESIS DE LAS PAAs-*g*-PEG DDS-5OH y *m*DDS-5OH

Antes de abordar la modificación de las PAAs por incorporación de cadenas laterales de PEG, se hizo un estudio previo con modelos moleculares con el fin de optimizar la reacción y al mismo tiempo poder contar con datos analíticos para la identificación de los polímeros modificados. Con este fin se sintetizó un modelo (Figura 1.18) a partir de la diamina *para*-tercbutylanilina (*p*^tBA) y el ácido 5-hidroxiisoftálico (5OH) recristalizado y seco. Las condiciones de reacción fueron las mismas que para la policondensación en disolución de NMP a alta temperatura: 2.5 equivalentes en moles de piridina respecto a los moles de diácido empleados, 2.2 equivalentes de TPP, y *p*^tBA en exceso (3 equivalentes). La reacción se mantuvo a 105-110 °C durante 5 horas, transcurridas las cuales la masa de reacción se precipitó sobre etanol. El precipitado se filtró a vacío, se lavó sucesivas veces con mezclas etanol:agua (1.25:10), y se secó a vacío en presencia de P₂O₅ a 40-50 °C.

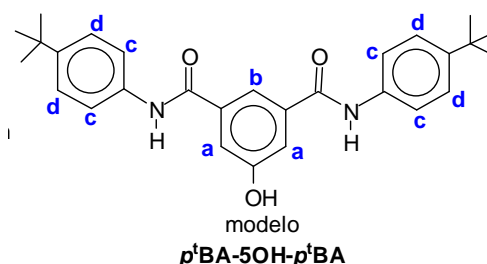


Figura 1.18.- Fórmula química del modelo *p*^tBA-5OH-*p*^tBA, y asignación de ¹H para su caracterización espectroscópica mediante RMN.

El modelo se caracterizó mediante análisis espectroscópico ¹H-RMN (DMSO-*d*₆, 300 MHz, δ, ppm): 10.28 (s, 2H, -NH-); 10.14 (s, 1H, -OH); 7.95 (s, 1H, H_b); 7.69 (d, 4H, H_d); 7.50 (s, 2H, H_a); 7.37 (d, 4H, H_c); 1.28 (s, 18H, ^tBu).

La síntesis del modelo modificado al 100 % con cualquiera de los tres cloruros de PEG sintetizados (Figura 1.19) se llevó a cabo disolviéndolo en una cantidad suficiente de DMA o DMF, y añadiendo a continuación 1.5 equivalentes en moles respecto al mismo, tanto de K₂CO₃ como del cloruro elegido. La reacción se mantuvo agitando a 100 °C durante 10 horas. Si junto con la base K₂CO₃ se añade un 10 % (mol/mol) respecto a la misma de bromuro de tetrabutilamonio (Bu₄NBr), el tiempo de reacción puede reducirse de 10 a 5 horas. Para aislar el modelo completamente modificado (con o sin Bu₄NBr), fue

necesario filtrar la masa de reacción mediante placa filtrante con celite para eliminar el exceso de sales, a continuación destilar a vacío el disolvente y extraer el residuo mediante mezclas agua:cloroformo para eliminar restos de DMF o DMA, cloruro y sales residuales que se solubilizan preferentemente en fase acuosa. El modelo modificado se aisló a partir de la fase orgánica, secándola previamente en presencia de sulfato magnésico anhidro, y concentrándola al rotavapor.

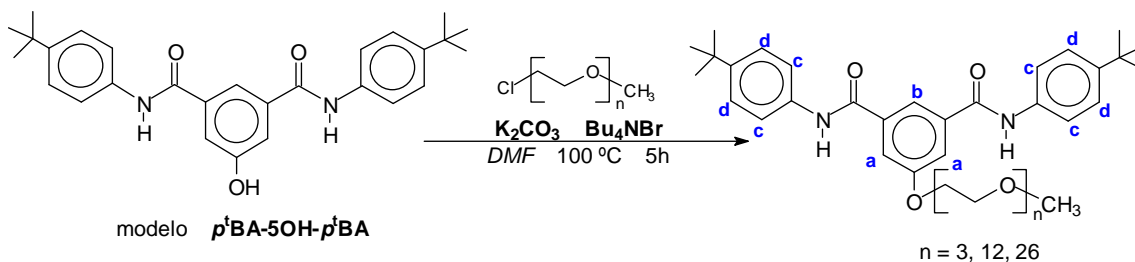


Figura 1.19.- Esquema de la reacción de modificación del modelo *p*^tBA-5OH- *p*^tBA con los cloruros de etilenglicol, y asignación de ¹H para su caracterización espectroscópica mediante RMN.

A modo de ejemplo vamos a indicar los datos de ¹H-RMN del modelo completamente modificado con CIPEG-550. ¹H-RMN (DMSO-*d*₆, 300 MHz, δ , ppm): 10.32 (s, 2H, -NH-); 8.12 (s, 1H, H_b); 7.72 (s, 2H, H_a); 7.70 (d, 4H, H_d); 7.38 (d, 4H, H_c); 4.28 (t, 2H, C_{ar}O-CH₂); 3.82 (t, 2H, C_{ar}OCH₂-CH₂); 3.49 (t, 36H, CH₂O-(CH₂CH₂)₉-OCH₂); 3.22 (s, 3H, O-CH₃); 1.28 (s, 18H, ^tBu).

Para la modificación de las PAAs seleccionadas se aplicó el siguiente procedimiento general (Figura 1.20): en un matraz de 2 bocas provisto de refrigerante y bajo atmósfera inerte de nitrógeno, se disolvieron mediante agitación magnética *x* moles de la PAA DDS-5OH, o *m*DDS-5OH, previamente pulverizada y seca (*P*_{unidad estructural} = 394.4 g/mol) en DMF (55 g/L). A continuación se añadieron 1.5 equivalentes en moles de K₂CO₃, y un 10 % (mol/mol) respecto a la base de Bu₄NBr. La mezcla heterogénea se agitó a 70 °C durante 1 hora, transcurrida la cual se añadieron lentamente 2 equivalentes del CIPEG a emplear. Se elevó la temperatura a 100 °C, y la masa de reacción se dejó agitando a esa temperatura durante aproximadamente 5 horas. Pasado ese tiempo la mezcla se dejó enfriar y se procedió al aislamiento y purificación de la PAA completamente modificada.

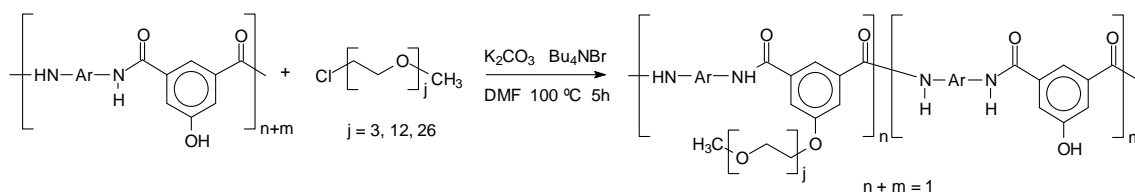


Figura 1.20.- Esquema de la reacción de modificación de las PAAs con los distintos CIPEGs.

Para llevar a cabo las reacciones de modificación parcial de las dos PAAs se siguió el método anteriormente descrito para la reacción de modificación completa, con la única diferencia de la cantidad añadida de CIPEG. En los casos de un 50 % de modificación teórica, se añadieron 0.6 equivalentes en moles de CIPEG respecto a los moles añadidos de PAA. Y en el caso del 25 % de modificación teórica, fueron 0.3 los equivalentes de CIPEG añadidos.

Para aislar y purificar las PAAs-g-PEG se procedió a la precipitación de la masa de reacción en agua, excepto para las especies más modificadas (especies modificadas con CIPEG 550(100), 1000(100), y 1000(50)), donde hubo que usar éter como medio precipitante ya que en agua no precipitaban en absoluto. Todas las PAAs modificadas se purificaron mediante un procedimiento de diálisis (diámetro de poro (\emptyset) 3500 Da) seguido de liofilización, que permitió obtener todos los polímeros con buen rendimiento y razonablemente puros.

Al igual que para las poliamidas no modificadas, las PAAs-g-PEG se caracterizaron mediante ^1H -RMN. En la Figura 1.21 se representan los códigos de letras empleados.

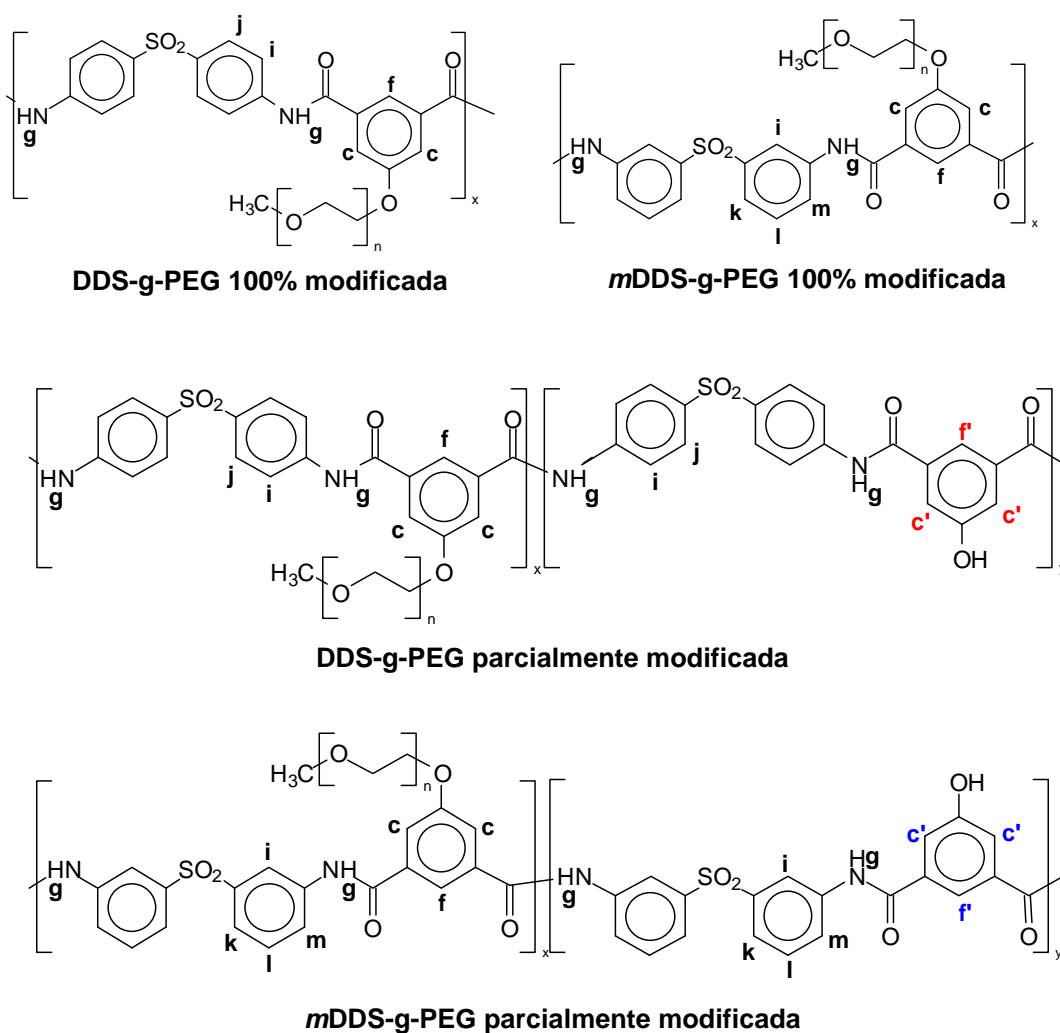


Figura 1.21.- Códigos de letras para la caracterización por ^1H -RMN de las PAAs-g-PEG.

***p*-TEG:** ^1H RMN (DMSO- d_6 , δ , ppm): 10.78 (s, 2H, H_g), 8.12 (s, 1H, H_f), 8.04 (d, 4H, H_j), 7.97 (d, 4H, H_i), 7.73 (s, 2H, H_c), 4.26 (t, 2H, C_{ar}O-CH₂), 3.79 (t, 2H, C_{ar}OCH₂-CH₂), 3.49 (tm, 8H, -O(CH₂CH₂)O-), 3.19 (s, 3H, -CH₃).

***p*-550(100):** ^1H RMN (DMSO- d_6 , δ , ppm): 10.79 (s, 2H, H_g), 8.13 (s, 1H, H_f), 8.05 (d, 4H, H_j), 7.95 (d, 4H, H_i), 7.74 (s, 2H, H_c), 4.27 (t, 2H, C_{ar}O-CH₂), 3.80 (t, 2H, C_{ar}OCH₂-CH₂), 3.46 (t, 44H, -O(CH₂CH₂)O-), 3.21 (s, 3H, -CH₃).

***p*-550(50):** ^1H RMN (DMSO- d_6 , δ , ppm): 10.74 (s, 5H, H_g), 8.12 (s, 1.5H, H_f), 8.03 (d, 10H, H_j), 7.95 (d, 10H, H_i y s, 1H, H_f[•]), 7.74 (s, 3H, H_c), 7.51 (s, 2H, H_c[•]), 4.27 (t, 3H, C_{ar}O-CH₂), 3.79 (m, 3H, C_{ar}OCH₂-CH₂), 3.45 (m, 66H, -O(CH₂CH₂)O-), 3.19 (s, 4.5H, -CH₃).

***p*-1000(100):** ^1H RMN (DMSO- d_6 , δ , ppm): 10.78 (s, 2H, H_g), 8.13 (s, 1H, H_f), 8.03 (d, 4H, H_j), 7.94 (d, 4H, H_i), 7.74 (s, 2H, H_c), 4.26 (m, 2H, C_{ar}O-CH₂), 3.79 (m, 2H, C_{ar}OCH₂-CH₂), 3.48 (m, 100H, -O(CH₂CH₂)O-), 3.22 (s, 3H, -CH₃).

***p*-1000(50):** ^1H RMN (DMSO- d_6 , δ , ppm): 10.73 (s, 2.8H, H_g), 8.11 (s, 0.4H, H_f), 8.01 (d, 5.6H, H_j), 7.90 (s, 1H, H_f[•]), 7.73 (s, 0.8H, H_c), 7.48 (s, 2H, H_c[•]), 4.26 (m, 0.8H, C_{ar}O-CH₂), 3.78 (m, 0.8H, C_{ar}OCH₂-CH₂), 3.45 (m, 38.5H, -O(CH₂CH₂)O-), 3.21 (s, 1.2H, -CH₃).

***p*-1000(25):** ^1H RMN (DMSO- d_6 , δ , ppm): 10.75 (s, 2.6H, H_g), 8.11 (s, 0.3H, H_f), 8.02 (d, 5.2H, H_j), 7.92 (d, 5.2H, H_i y s, 1H, H_f[•]), 7.73 (s, 0.6H, H_c), 7.49 (s, 2H, H_c[•]), 4.26 (m, 0.6H, C_{ar}O-CH₂), 3.78 (m, 0.6H, C_{ar}OCH₂-CH₂), 3.44 (m, 31H, -O(CH₂CH₂)O-), 3.21 (s, 0.9H, -CH₃).

***m*-TEG:** ^1H RMN (DMSO- d_6 , δ , ppm): 10.65 (s, 2H, H_g), 8.48 (s, 2H, H_i), 8.20 (s, 1H, H_f), 8.08 (d, 2H, H_k), 7.75 (s, 2H, H_c), 7.60 (d, 2H, H_m y t, 2H, H_l), 4.26 (t, 2H, C_{ar}O-CH₂), 3.78 (t, 2H, C_{ar}OCH₂-CH₂), 3.35 (m, 8H, -O(CH₂CH₂)O-), 3.17 (s, 3H, -CH₃).

***m*-550(100):** ^1H RMN (DMSO- d_6 , δ , ppm): 10.76 (s, 2H, H_g), 8.50 (s, 2H, H_i), 8.22 (s, 1H, H_f), 8.09 (d, 2H, H_k), 7.76 (s, 2H, H_c), 7.62 (d, 2H, H_m y t, 2H, H_l), 4.24 (t, 2H, C_{ar}O-CH₂), 3.78 (t, 2H, C_{ar}OCH₂-CH₂), 3.45 (m, 40H, -O(CH₂CH₂)O-), 3.19 (s, 3H, -CH₃).

***m*-550(50):** ^1H RMN (DMSO- d_6 , δ , ppm): 10.72 (s, 5H, H_g), 8.50 (s, 5H, H_i), 8.18 (s, 1.5H, H_f), 8.09 (d, 5H, H_k), 7.99 (s, 1H, H_f[•]), 7.77 (s, 3H, H_c), 7.66 (m, 10H, H_m y H_l), 7.53 (s, 2H, H_c[•]), 4.26 (m, 3H, C_{ar}O-CH₂), 3.78 (m, 3H, C_{ar}OCH₂-CH₂), 3.43 (m, 60H, -O(CH₂CH₂)O-), 3.19 (s, 4.5H, -CH₃).

***m*-1000(100):** ^1H RMN (DMSO- d_6 , δ , ppm): 10.73 (s, 2H, H_g), 8.52 (s, 2H, H_i), 8.19 (s, 1H, H_f), 8.12 (d, 2H, H_k), 7.78 (s, 2H, H_c), 7.66 (d, 2H, H_m y t, 2H, H_l), 4.26 (t, 2H, C_{ar}O-CH₂), 3.79 (t, 2H, C_{ar}OCH₂-CH₂), 3.49 (m, 96H, -O(CH₂CH₂)O-), 3.22 (s, 3H, -CH₃).

***m*-1000(50):** ^1H RMN (DMSO- d_6 , δ , ppm): 10.64 (s, 3.5H, H_g), 8.49 (s, 3.5H, H_i), 8.18 (s, 0.7H, H_f), 8.06 (d, 3.5H, H_k y s, 1H, H_f'), 7.75 (s, 1.5H, H_c), 7.63 (m, 7H, H_m y H_l), 7.43 (s, 2H, H_c'), 4.24 (m, 1.5H, C_{ar}O-CH₂), 3.76 (m, 1.5H, C_{ar}OCH₂-CH₂), 3.48 (m, 60H, -O(CH₂CH₂)O-), 3.21 (s, 2.2H, -CH₃).

***m*-1000(25):** ^1H RMN (DMSO- d_6 , δ , ppm): 10.66 (s, 2.9H, H_g), 8.49 (s, 2.9H, H_i), 8.17 (s, 0.4H, H_f), 8.05 (d, 2.9H, H_k), 7.81 (s, 1H, H_f'), 7.75 (s, 0.9H, H_c), 7.63 (m, 5.7H, H_m y H_l), 7.46 (s, 2H, H_c'), 4.25 (m, 0.9H, C_{ar}O-CH₂), 3.77 (m, 0.9H, C_{ar}OCH₂-CH₂), 3.48 (m, 36H, -O(CH₂CH₂)O-), 3.21 (s, 1.3H, -CH₃).

1.b.4.- Caracterización de monómeros, intermedios y poliamidas

El **análisis elemental** se llevó a cabo calentando una pequeña cantidad de muestra (2-4 mg) previamente pulverizada y convenientemente seca, a 900 °C durante tres minutos en corriente de oxígeno, empleando un analizador *Carlo-Erba EA1108*.

Los **espectros de infrarrojo** por transformada de Fourier con reflectancia total atenuada (FTIR-ATR) se obtuvieron mediante un espectrómetro *Perkin-Elmer RXI* equipado con un elemento de reflexión interna de diamante. En cada medida se aplica una presión adecuada sobre la muestra depositada sobre la superficie del cristal, y se registran 4 lecturas consecutivas.

Todos los espectros de **resonancia magnética nuclear** se registraron en un espectrómetro de RMN *Varian XL* a 300 MHz para ^1H -RMN y 75 MHz para ^{13}C -RMN, empleando como disolventes cloroformo o dimetilsulfóxido deuterado.

Tanto los CIPEGs como los glicoles de los que proceden se caracterizaron mediante **espectrometría de masas**, empleándose la técnica del Electrospray (ESI) para el TEG, y el CITEG, y la Desorción/Ionización por Láser Asistida por Matriz (MALDI) para los PEGs y sus cloruros derivados. Los análisis se realizaron en el Laboratorio de Masas del Centro de Química Rocasolano, y fueron adquiridos mediante un espectrómetro de masas *Shimadzu Axima CFR MALDI-ToF* (*ToF*: tiempo de vuelo), equipado con un láser de nitrógeno que libera pulsos de 1 ns a una velocidad de repetición de 20.0 Hz. Como matriz de calibrado se empleó ácido 2,5-dihidroxibenzoico.

Para la determinación de las **viscosidades inherentes**: $\eta_{inh} = \frac{\ln \frac{t}{t_0}}{c}$ de las poliamidas sintetizadas se utilizó un viscosímetro automático *Ubbelohde* a 25 °C y una concentración de polímero $c = 0.5$ g/dL en un disolvente adecuado (NMP para las PAAs no modificadas, y DMF para las PAAs-g-PEG). Para cada PAA se midió 6 veces consecutivas tanto la disolución de polímero (t), como el disolvente puro (t_0). El dato de η_{inh} es el resultado de aplicar la fórmula correspondiente considerando como t y t_0 la media aritmética de las 6 medidas individuales para cada uno.

La **cromatografía de exclusión por tamaños** (SEC), se llevó a cabo a partir de disoluciones de las PAAs sintetizadas en DMF de concentración 2 mg/ml, utilizando un sistema de tres columnas en serie de *Polymer Labs* de 1000, 500 y 100 Å de diámetro de poro nominal, con flujo de 1mL/min de DMF de grado HPLC, al que se añade 0.1 % de bromuro de litio para impedir las interacciones polímero-polímero que producirían agregación e influirían en los tiempos de retención de las muestras. Los patrones de calibrado fueron de poliestireno, con pesos moleculares comprendidos entre 580 y 370000 g/mol.

1.b.5.- Medidas de Propiedades

Las pruebas de **solubilidad** se realizaron a una concentración de polímero del 10 % (p/v) en los siguientes disolventes: N,N-dimetilacetamida (DMA), N,N-dimetilformamida (DMF), N-metil-2-pirrolidinona (NMP), dimetilsulfóxido (DMSO), *m*-cresol, y cloroformo. Las muestras se mantuvieron 24 horas a temperatura ambiente y transcurrido ese periodo se anotaron los sistemas polímero-disolvente en los que el polímero estuviera ya disuelto. Las muestras insolubles se calentaron hasta el punto de ebullición del disolvente. También se llevaron a cabo pruebas de solubilidad de las PAAs modificadas a una concentración de polímero del 1 % (p/v) en agua. Las muestras se mantuvieron 24 horas a temperatura ambiente, los sistemas que transcurrido ese tiempo no se encontraron solubilizados, se calentaron a 70-80 °C durante varias horas.

Los **análisis termogravimétricos** (TGA), se realizaron en una termobalanza *TA TGA-Q500* conectada directamente a un ordenador. Las condiciones de análisis fueron las siguientes:

- *Intervalo de temperatura elegido*: 30-800 °C.
- *Velocidad de calentamiento*: el método empleado en esta tesis (Hi-Res dynamic, sensibilidad de análisis = 1, resolución de análisis = 4) implica altas velocidades de calentamiento (50 °C/min) cuando el sistema no detecta cambios de peso.

- *Peso de la muestra:* para el análisis se emplearon muestras en polvo entre 2 y 6 mg, no excediendo nunca los 9 mg.
- *Atmósfera y flujo de gas de purga:* en nuestro caso el polímero se degrada en atmósfera inerte empleando un flujo de nitrógeno de 50 mL/min.

Todas las muestras analizadas fueron secadas convenientemente antes de realizar su termograma: PAAs-g-PEG: 24-48 horas a vacío en presencia de P_2O_5 , y si fuera necesario calentamiento a 60 °C a vacío. PAAs no modificadas: 12 horas a vacío a 100 °C.

Las **medidas calorimétricas** se llevaron a cabo en un calorímetro diferencial de barrido *Perkin-Elmer DSC7*, conectado por medio de una interfase *Perkin-Elmer TAC7/DX* a un ordenador. Se emplearon muestras pulverizadas, encapsuladas en portamuestras de aluminio. El registro de los experimentos se llevó a cabo bajo flujo de nitrógeno de 50 ml/min a una velocidad de calentamiento de 20 °C/min. El calibrado de temperaturas se realizó utilizando indio y zinc metálicos como patrones. En todas las muestras se realizó un doble barrido. El primer barrido se realizó desde la temperatura de inicio seleccionada hasta una temperatura lo suficientemente elevada como para eliminar la historia térmica del material sin degradarle, y asegurar la eliminación de trazas de disolvente y agua absorbida. Se mantuvo esa temperatura final elegida el tiempo necesario para borrar el efecto memoria, normalmente 5 minutos, y posteriormente se enfrió la muestra hasta la temperatura de inicio seleccionada donde se mantuvo durante un corto período de tiempo, suficiente para que se estabilice el equipo (2-3 minutos). A continuación se procedió a realizar un segundo barrido calentando la muestra a una velocidad determinada (20°C/min), hasta una temperatura previa a la degradación del material ($T_{\text{final}} < T_{\text{onset}}$ por TGA), pero suficiente para observar la temperatura de transición vítrea (**T_g**), y la temperatura de fusión (**T_m**) o la de cristalización (**T_c**) si las hubiera.

Para evaluar la **absorción de agua**, los polímeros pulverizados (300-400 mg) y secos se introdujeron en una cámara a temperatura y humedad controlada: al 65 % ($NaNO_2(aq)$), y al 98 % ($Cu_2SO_4(aq)$) de humedad relativa (*RH*), a 25 °C; durante un periodo suficiente de tiempo para alcanzar el equilibrio absorción-desorción^(84,85). Mediante una balanza de precisión (± 0.1 mg) se siguió la ganancia en peso del polímero en polvo a diferentes intervalos de tiempo. El porcentaje de ganancia en peso se calculó tal como indica la siguiente ecuación: **% Absorción de agua** (t) = $[(W_h(t) - W_s) / W_s] \times 100$, siendo W_h el peso de la muestra húmeda a un tiempo determinado, t , y W_s el peso inicial de la muestra seca.

Los diagramas de rayos X se obtuvieron con un aparato de **difracción de RX** a ángulos altos *WAXS Rigaku Geigerflex-D / max X-ray diffractometer*, provisto de un generador rotatorio *Rigaku RV-200*. Los difractogramas se midieron a 0.5°/s en un intervalo de 2θ entre 1° y 55°, usando radiación de Cu K_α y filtro de Ni.

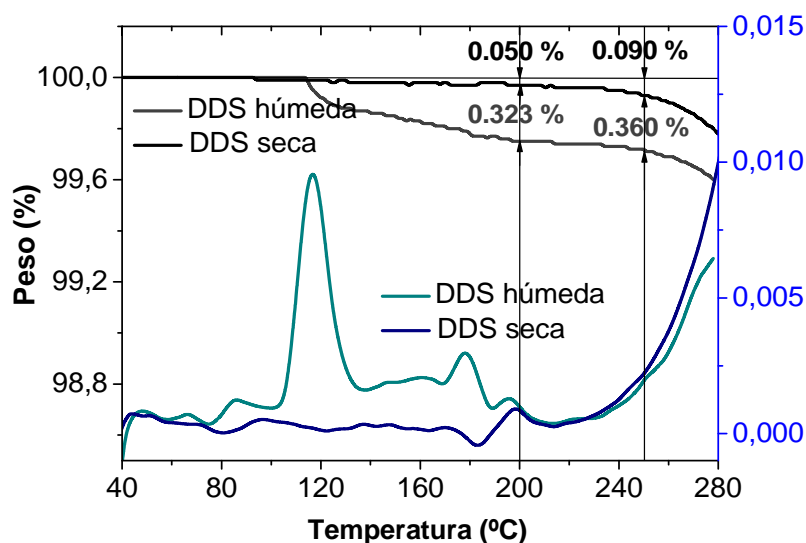
1.c.- Discusión

1.c.1.- Síntesis y Purificación de Monómeros

Los monómeros utilizados en este trabajo se han elegido atendiendo a nuestro objetivo de obtener poliamidas aromáticas solubles y con alto grado de hidrofilia. Dado que una de las aproximaciones más empleadas para mejorar su solubilidad es la presencia de grupos polares y flexibles en la cadena principal del polímero, parte de los monómeros empleados contienen enlaces éter o sulfona: las diaminas **ODA**, **DDS** y **mDDS**, o el cloruro **DSC**. Ambos tipos de enlaces además aseguran un elevado grado de afinidad por el agua. Con el mismo criterio se eligieron también monómeros hidroxilados, como la diamina **2,4DPH** y el diácido **5OH**, que tienen grupos $-OH$ libres capaces de asociarse con las moléculas de agua, y susceptibles de reaccionar para incorporar distintos tipos de sustituyentes laterales.

A continuación vamos a discutir algunas particularidades de la purificación y síntesis de algunos de los monómeros empleados:

Para comprobar la ausencia de agua residual tras la recrystalización de las diaminas **DDS** y **mDDS**, se empleó tanto análisis termogravimétrico (TGA), como calorimetría diferencial de barrido (DSC). A modo de ejemplo, en la Figura 1.22 se muestran los termogramas y las curvas calorimétricas de la DDS recrystalizada con y sin trazas de humedad. Se ve claramente en el TGA de la DDS sin secar, la pérdida de agua entre 100-200 °C, mientras que la DDS seca no muestra pérdidas de peso significativas por debajo de 225-230 °C. En las curvas de DSC de muestras de DDS tratadas a distintas temperaturas, se aprecia claramente que para llegar a la eliminación del agua absorbida por el monómero es preciso calentar por encima de 100 °C, si bien unos pocos minutos son suficientes y no se corre peligro de descomposición.



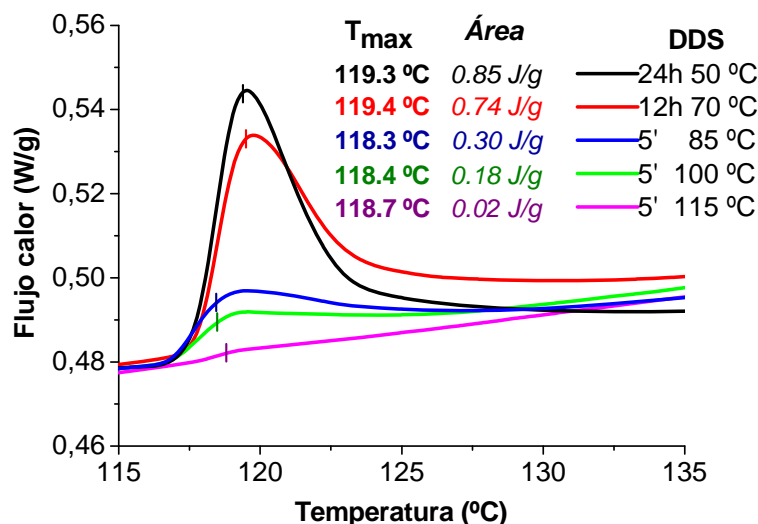
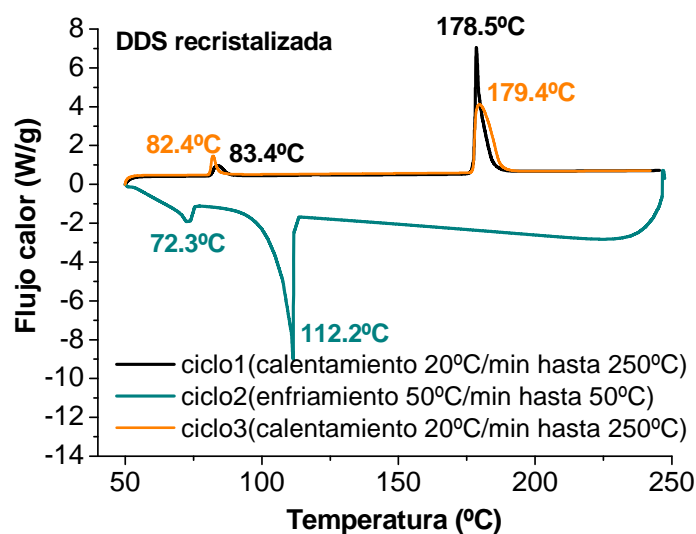


Figura 1.22.- Termogramas y curvas calorimétricas de la diamina DDS recristalizada y secada a distintas temperaturas.

Resulta interesante señalar la existencia de dos picos bien diferenciados (en torno a 83 y 179 °C), en la calorimetría de la DDS seca. Comprobamos que son dos formas cristalinas ya que funden al calentar, y seguidamente recristalizan de nuevo al enfriar, tal como podemos observar en la Figura 1.23. Se corrobora este resultado mediante difracción de rayos X (Figura 1.23), de tal manera que en el difractograma aparecen 2 picos claramente diferenciados en torno a 6.4 y 4.2 Å (aplicando la ecuación de Bragg y teniendo en cuenta que la longitud de onda de la radiación empleada CuK_α es $\lambda = 1,5418 \text{ Å}$), procedentes de dos formas cristalinas diferentes. En cualquier caso, este comportamiento no altera la reactividad de la diamina DDS en disolución.



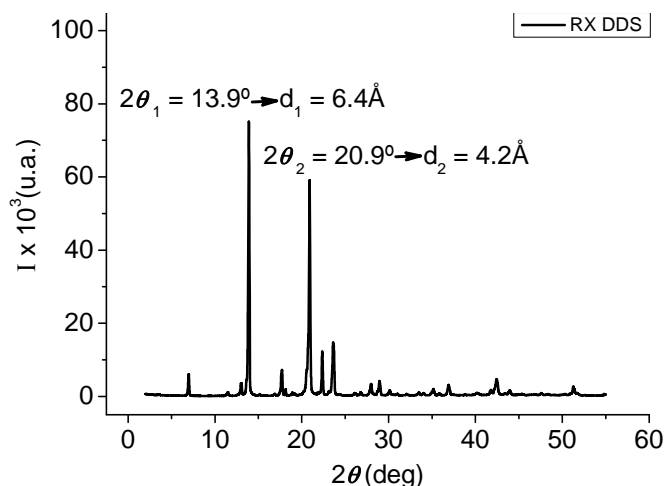


Figura 1.23.- Calorimetrías y difractograma de RX de la diamina DDS recrystalizada.

Previo a la polimerización, la ausencia de agua tras la recrystalización del diácido **5OH** también se comprobó haciendo uso de las técnicas de TGA y DSC (Figura 1.24). La termogravimetría muestra la necesidad de un calentamiento a 150 °C (durante unos minutos, aproximadamente 10-15'). Tal como vemos en la calorimetría, en este caso el intervalo de punto de fusión es imposible de determinar por encontrarse la temperatura de descomposición del 5OH muy próxima a la temperatura de fusión del producto.

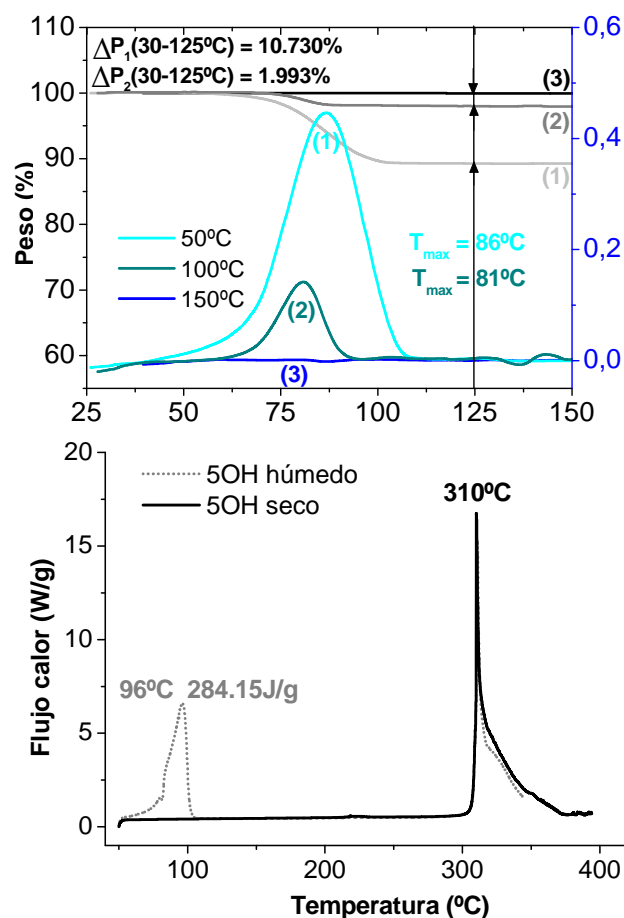


Figura 1.24.- Termogramas y curvas calorimétricas del diácido 5OH recrystalizado.

Respecto a la síntesis del dicloruro *para*-sulfonildibenzoílo (**DSC**) a partir de su diácido correspondiente por acilación con cloruro de tionilo⁽⁸⁶⁻⁹²⁾, cabe comentar que la transformación se comprobó mediante ¹H-RMN por ausencia del singlete correspondiente al –OH a 13.6 ppm, así como por la desaparición de la banda de IR ancha e intensa en la región de 3300-3500 cm⁻¹, correspondiente al ácido (Figura 1.25). Mediante calorimetría diferencial de barrido se comprueba que el dicloruro muestra un pico agudo y estrecho a 162 ± 2 °C, casi 20 °C por debajo del punto de fusión del diácido del que procede, característica de sobra conocida por ser las interacciones intermoleculares en los halogenuros de ácido de mucha menor intensidad que en los ácidos de partida.

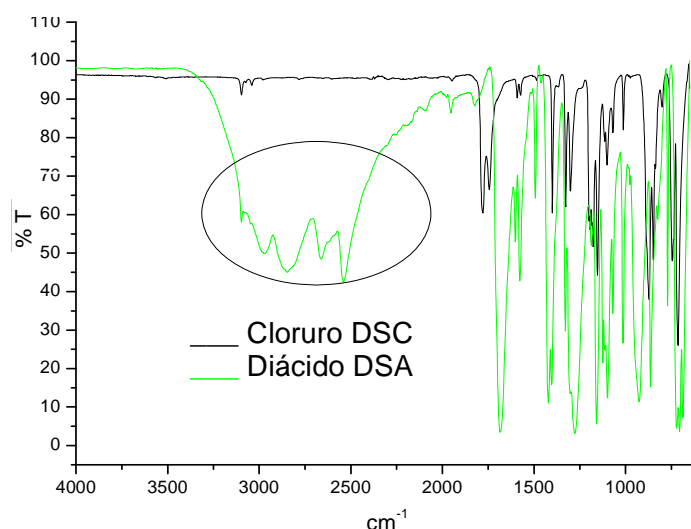


Figura 1.25.- Comparativa de los espectros de ATR-FTIR del diácido DSA y del dicloruro DSC.

Merece la pena dedicar especial atención al monómero 2,4-diaminofenol (**2,4DPH**), monómero empleado en forma de sal diclorhidrato para la síntesis de poliamidas y poliimidas aromáticas de elevada estabilidad térmica con grupos hidroxilo libres en la cadena principal⁽⁹³⁻¹⁰⁰⁾. La dificultad en la obtención de polímeros de elevado peso molecular a partir del 2,4DPH radica en que es un monómero de baja nucleofilia, y fácilmente oxidable (de ahí la necesidad de trabajar con su forma clorhidratada). Los diaminofenoles y sus derivados son, en general, compuestos bastante inestables debido a la fácil oxidación de sus grupos amino libres a grupos nitroso o grupos nitro⁽¹⁰¹⁻¹⁰³⁾. El 2,4DPH posee 2 conformaciones posibles donde pueden interaccionar el grupo hidroxilo y el grupo amino contiguo, tal como muestra la Figura 1.26. Este tipo de interacciones disminuyen la entalpía de disociación del enlace O-H, y de los enlaces N-H de ese grupo amino (si las comparamos con la entalpía de disociación del enlace O-H en el fenol, y con la entalpía de disociación de los enlaces N-H de la anilina). Además, la presencia de un segundo grupo amino en el anillo del 2-aminofenol, también contribuye a disminuir la energía necesaria para romper los enlaces N-H del grupo amino en posición 2 respecto al fenol⁽¹⁰⁴⁾. Por todo ello la estabilidad de este monómero es baja, y la tendencia a oxidarse de los dos grupos amino que porta es muy elevada. Dependiendo de las condiciones, la oxidación del 2,4DPH da lugar a mezclas de productos con distintos grados de oxidación⁽¹⁰⁵⁾.

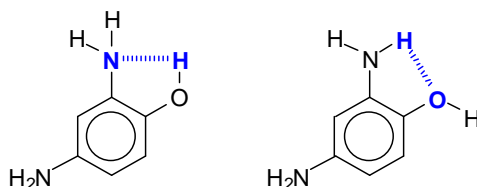


Figura 1.26.- Enlaces de hidrógeno intramoleculares del 2,4-diaminofenol.

Cuando se planteó las síntesis de poliamidas con grupos hidroxilo libres en la cadena principal derivados de una hidroxidiamina, se prefería una estructura simétrica como el 3,5-diaminofenol. Pero ni este compuesto, ni el 3,5-dinitrofenol, son compuestos comerciales, siendo la síntesis de los mismos reacciones poco cuantitativas. Por ello, de las hidroxidiaminas comerciales se eligió una que no presentara los dos grupos amino contiguos o ambos contiguos al grupo hidroxilo, para evitar posibles impedimentos estéricos que dificultaran el crecimiento de la cadena macromolecular de la poliamida.

Por otra parte, mientras que en polimerización interfacial un monómero en forma de sal resultaría muy efectivo, en policondensación en disolución la forma clorhidratada de la diamina impide la disolución de la misma en los disolventes orgánicos polares empleados. En un primer momento se pensó o bien en eliminar la forma clorhidratada del 2,4DPH para trabajar con este monómero y no con la sal derivada, o bien en sintetizar el 2,4DPH a partir del 2,4-dinitrofenol por reducción de los grupos nitro. En bibliografía hay multitud de trabajos que hacen referencia a esta reacción, en pocos minutos y a temperatura moderada se obtiene la 2,4DPH con un rendimiento igual o superior al 90% empleando diferentes agentes reductores, tales como magnesio en presencia de hidracina hidratada, zinc en presencia de hidracina monoformato o formato de amonio, paladio soportado sobre carbono o níquel-raney en presencia de ácido fórmico, etc⁽¹⁰⁶⁾. Se optó por intentar eliminar el clorhidrato mediante disolución acuosa saturada en carbonato potásico o en hidróxido sódico, o mediante disolución en DMA en presencia de trietilamina, pero la diamina aunque no esté en forma de sal es soluble tanto en agua como en DMA, resultando insatisfactorios los posteriores intentos de aislamiento. A continuación se intentó la purificación del 2,4DPH·2HCl en forma de clorhidrato para ser empleado directamente en forma de sal en policondensación a baja temperatura. Aunque hay referencias bibliográficas en relación a la purificación de aminofenoles diferentemente sustituidos⁽¹⁰⁷⁾, los intentos de recrystallizar el 2,4DPH·2HCl no dieron buenos resultados, decidiendo finalmente usar el compuesto tal cual fue recibido, sin previa purificación.

Con respecto al ácido 5-hidoxiisoftálico (**5OH**), se pensó inicialmente emplearlo en policondensación en disolución a baja temperatura, ya que existen referencias en la obtención de productos condensados a baja temperatura derivados del 5OH⁽¹⁰⁸⁻¹¹⁰⁾. Se referencia la síntesis directa del cloruro de 5-hidoxiisoftaloilo sin necesidad de proteger y desproteger el grupo hidroxilo fenólico, tal como muestra la Figura 1.27⁽¹¹¹⁻¹¹⁵⁾. Todos los intentos de reproducir esta síntesis, en distintas condiciones de reacción, arrojaron

resultados no satisfactorios. Mediante sucesivas extracciones con hexano del crudo obtenido por reacción del 5OH con cloruro de tionilo, y posterior purificación mediante cromatografía en columna, pudo aislarse un aceite identificado como cloruro de 5-hidoxiisofaltoílo mediante análisis por RMN de ^1H y ^{13}C , pero al ser el rendimiento alcanzado mediante este procedimiento extremadamente bajo, se despreció finalmente por ineficaz, y se procedió a la puesta a punto de la síntesis de las PAAs ODA-5OH, DDS-5OH y *m*DDS-5OH mediante el método de policondensación directa activada.

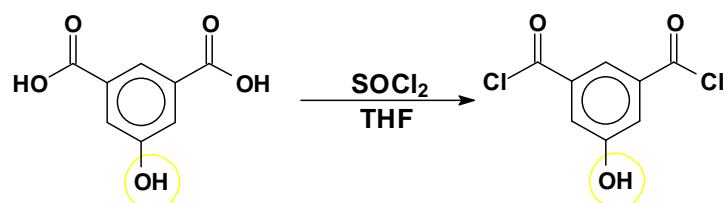


Figura 1.27.- Síntesis del cloruro de 5-hidoxiisofaltoílo (PM = 219.02 g/mol, $T_{\text{eb}} = 367.7 \pm 32.0$ °C, $\rho = 1.56 \pm 0.06$ g/ml, $pK_a = 7.95 \pm 0.10$, $\Delta H_{\text{vap}} = 63.8 \pm 3.0$ KJ/mol)

Merece la pena profundizar en la posible **quimioselectividad** a la que pueden conducir **monómeros trifuncionales** como el 5OH, y la 2,4DPH. En esta línea de investigación hay dos trabajos previos muy ilustrativos: uno de J. Preston de 1999, y otro de M. Ueda de 1991^(116,117). Nuestra experiencia confirma lo expuesto por estos autores en cuanto que empleando estos dos monómeros se consiguen PAAs hidroxisustituídas gracias a la diferencia de reactividad como nucleófilo del grupo amino y del grupo hidroxilo. Aún así un monómero difuncional puede generar desorden en el polímero final si no es simétrico, es decir, si la reactividad de uno de sus grupos funcionales difiere de la del otro. Este es el caso de nuestra diamina 2,4DPH, que además de ser trifuncional, es asimétrica. En este caso resulta muy difícil predecir, o incluso conocer, si la estructura del polímero final será completamente aleatoria, o presentará un cierto orden tipo cabeza-cabeza, o cabeza-cola. El isomerismo (que determina la estructura del polímero final), en polímeros sintetizados mediante policondensación con monómeros no simétricos, puede ser controlado por la temperatura, el modo y la velocidad de adición del monómero simétrico, la reactividad una vez ha reaccionado uno de los grupos funcionales en el monómero asimétrico, etc^(117,118). Este último aspecto no se entra a discutir en las reacciones de policondensación que implican a la diamina 2,4DPH, pero sí comentaremos la dificultad de evitar por completo posibles puntos de entrecruzamiento debido a la naturaleza trifuncional de los monómeros 5OH y 2,4DPH.

1.c.2.- Preparación de Poliamidas

1.c.2.1.- POLICONDENSACIÓN A BAJA TEMPERATURA

Si bien en los años 1960s y 1970s del siglo pasado se probó que el mejor método para la preparación de PAAs era la policondensación en disolución a baja temperatura de diaminas y dicloruros de ácido, en 1983, Bowser y colaboradores demostraron que se pueden preparar poliamidas alifáticas con excelentes rendimientos a partir de diaminas sililadas y cloruros de ácido alifáticos⁽¹¹⁹⁾. Poco después, Imai y colaboradores comprobaron que las diaminas trimetilsililadas eran mucho más reactivas en combinación con dicloruros de ácido, que las correspondientes diaminas sin sililar⁽¹²⁰⁻¹²⁵⁾. Por este método pudieron obtener poli(*para*-fenilen tereftalamida) con una viscosidad inherente de 7.4 dL/g, frente a la obtenida a partir de la *meta*-fenilen diamina sin sililar de viscosidad inherente 3.2 dL/g.

Debido a la baja resistencia a la hidrólisis de las diaminas sililadas, se ha considerado la formación de diaminas sililadas *in situ* por adición de cloruro de trimetilsililo (TMSC) a la disolución de diamina, previo a la adición del dicloruro de ácido. Este método ha sido empleado por Becker y Schmidt en la obtención de poliimidas⁽¹²⁶⁾. Así mismo, Kaneda y colaboradores sintetizaron poli(*para*-fenilen tereftalamida) en presencia de sales inorgánicas y TMSC directamente en la disolución del medio de reacción⁽¹²⁷⁾. En la Figura 1.28 se esquematiza la síntesis de la poliamida DDS-IP a partir de la diamino *para*-difenilsulfona sililada *in situ*.

La presencia de TMSC siempre es causa de un incremento en la viscosidad inherente de la PAA obtenida, respecto a esa misma PAA sintetizada en ausencia de TMSC. Por ejemplo, la poliamida ODA-IP obtenida mediante sililación presenta una viscosidad inherente de 1.42 dL/g, mientras que la correspondiente poliamida obtenida sin sililar posee una viscosidad inherente de tan solo 0.97 dL/g⁽¹²⁸⁾. Un estudio realizado en nuestro grupo sobre la influencia de la cantidad añadida de TMSC en la viscosidad final del polímero obtenido, demuestra que no es necesaria una cantidad estequiométrica de TMSC (tantos moles de TMSC como moles de grupos amina). De hecho en este estudio se comprueba que la máxima viscosidad inherente obtenida para PAAs derivadas de diferentes diaminas aromáticas (*meta* y *para*-fenilen diamina, *para*-oxidianilina, *para*-diaminodifenilsulfona, etc) en combinación con el cloruro de isoftaloilo, corresponde a un 40% (mol/mol grupo amino) de TMSC. Estos resultados son coherentes con los obtenidos por Becker y Schmidt⁽¹²⁶⁾ e indican que cada molécula de TMSC puede participar en la reacción de amidación con más de un grupo amino. Trabajos más recientes han venido a demostrar que la presencia de bases acelera aún más la reacción entre dicloruros de ácido y diaminas en presencia de TMSC⁽¹²⁹⁻¹³¹⁾.

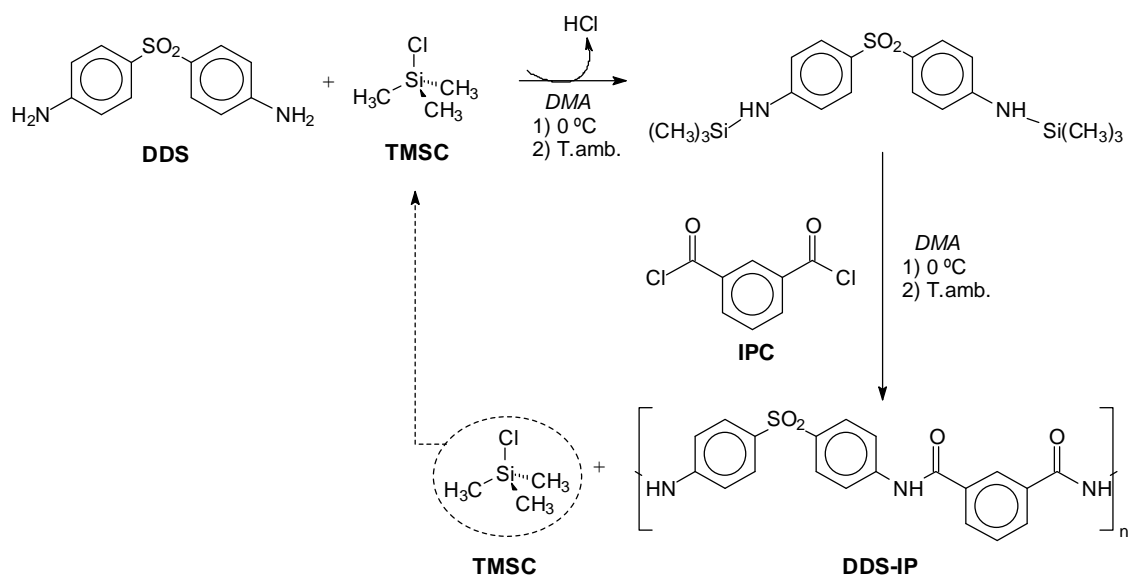


Figura 1.28.- Esquema de la síntesis de la poliamida DDS-IP mediante policondensación en disolución a baja temperatura con sililación *in situ* de la diamina aromática.

Por todo lo expuesto, este método se está adoptando de forma universal para la síntesis de PAAs de elevado peso molecular a partir de dicloruros de ácido aromáticos, y diaminas aromáticas⁽¹³²⁻¹³⁴⁾. Además este método de sililación *in situ* presenta dos ventajas adicionales al uso de diaminas sililadas previamente sintetizadas: el TMSC es altamente reactivo frente al agua y otras impurezas protonadas, por lo que protege a los reactivos de posibles reacciones secundarias (como la hidrólisis de los cloruros de ácido), y permite que los monómeros mantengan su funcionalidad durante todo el transcurso de la reacción. Además, la manipulación se ve altamente simplificada por evitarse el aislamiento y purificación de las diaminas sililadas.

Las razones de la mayor reactividad de las diaminas sililadas (respecto a las mismas sin sililar) es causa de controversia en la comunidad científica. En nuestro grupo se llevó a cabo un estudio teórico de la reactividad de una serie de diaminas sililadas con diferentes sustituyentes mediante cálculos cuánticos semiempíricos⁽¹³¹⁾, llegando a la conclusión de que la sililación de las diaminas en la reacción de poliamidación incrementa la densidad electrónica sobre el átomo de nitrógeno, así como la energía del orbital molecular HOMO de la diamina. Además se comprobó que la sililación produce un decrecimiento de la energía de activación en la reacción entre las diaminas y los dicloruros de ácido estudiados, incrementando la velocidad global de la misma.

Por lo tanto, la técnica adoptada en nuestro caso para las policondensaciones entre las diaminas empleadas en este trabajo en combinación con el dicloruro del ácido isoftálico (IPC), o del ácido *para*-difenisulfonadicarboxílico (DSC), es la polimerización en disolución a baja temperatura, con la activación de las diaminas mediante sililación *in situ*^(135,136). Aparte de cumplir rigurosamente con los requerimientos de pureza de

disolventes, aditivos, y monómeros, y con una perfecta estequiometría, hay algunas particularidades experimentales de interés al sintetizar las PAAs de este trabajo mediante policondensación a baja temperatura:

En los casos de las poliamidas derivadas de la diamina 2,4-diaminofenol clorhidrato (así como de las PAAs derivadas del cloruro *para*-sulfonildibenzoilo): **2,4DPH-IP**, **2,4DPH-DS**, **DDS-DS**, y **mDDS-DS**, se comprobó que durante la primera hora de reacción la viscosidad de la masa de reacción aumenta muy rápidamente, lo que dificultaba su mezcla y agitación, llegando en ciertos casos a precipitar el polímero en crecimiento en la mezcla de reacción. En estos casos fue necesario un riguroso control de la misma, y añadir entre un 10 y un 50 % más de disolvente en el momento en que se observa un aumento considerable de viscosidad. Incluso en ocasiones fue necesario añadir entre 1-5 % (m/v) de sal metálica, como LiCl o CaCl₂, para favorecer la solubilidad del polímero. Mediante este método se pudieron obtener las PAAs DDS-DS y 2,4DPH-IP con valores de viscosidad inherente muy superiores a los reportados en bibliografía⁽¹³⁷⁻¹³⁹⁾.

Con respecto a la policondensación a baja temperatura a partir de la diamina **2,4DPH·2HCl** tal cual fue recibida, en la literatura existen trabajos donde se refiere su uso directo sin purificar para la síntesis de copoliamidas aromáticas y polihidroxiimidas aromáticas^(101,140). El uso directo de diaminoresorcinol en forma de dihidrocloruro como monómero ha sido referenciado por McGrath y colaboradores en la síntesis de poliimidas con alta concentración de grupos -OH fenólicos⁽¹⁴¹⁾, pero en nuestro caso particular la reacción de policondensación en disolución de DMA entre la 2,4DPH·2HCl sin purificar y el cloruro de isoftaloilo sin más aditivos no permitió obtener polímero. En todos los casos fue necesaria y fundamental la sililación de la diamina, así como el uso de una cantidad suficiente de base como la piridina o la trietilamina para conseguir disolver la diamina clorhidrato en el medio orgánico, y obtener la poliamida derivada con un peso molecular promedio suficientemente elevado. Hay trabajos previos donde se referencia la síntesis y purificación de la tris(trimetilsilil)-2,4-diaminofenol empleada para la obtención de poliimidas y poliamidas aromáticas hidroxiladas de alto peso molecular (el grupo trimetilsililoxi fenólico revierte a hidroxilo fenólico durante la precipitación del polímero en agua o alcohol). En estos trabajos obtenían el monómero trisililado con elevado rendimiento por reacción con TMSCl en presencia de trietilamina^(142,143). En nuestro caso se optó por aplicar el método más sencillo y directo: la policondensación en disolución a baja temperatura con sililación *in situ*.

En definitiva, para la reacción de policondensación en disolución de DMA entre la **2,4DPH·2HCl** y los dicloruros de ácido empleados, se usaron 5 equivalentes de piridina por equivalente de monómero: 2 equivalentes son consumidos para eliminar la forma clorhidratada de la diamina, y 1 equivalente más es consumido por el grupo hidroxilo fenólico pasando a fenolato, son necesarios 2 equivalentes más para activar la nucleofilia de los grupos -NH₂ mediante deprotonación. Durante la precipitación del polímero las aguas

madres se tornaban rosadas debido a las trazas de diamina libre sin reaccionar. Son estas reacciones los únicos casos en los cuales la PAA final presenta cierta coloración: siena en el caso de la 2,4DPH-IP, y amarillenta en el de la 2,4DPH-DS.

1.c.2.2.- POLICONDENSACIÓN A ALTA TEMPERATURA

Las PAAs ODA-IP, DDS-IP y *m*DDS-IP se han sintetizado también mediante policondensación en disolución a alta temperatura utilizando compuestos de fósforo, con el objeto de poder compararlas con las PAAs formadas a partir de esas mismas diaminas en combinación con el ácido 5-hidroxiosftálico.

Se han detectado tres patentes de 1997, 2005, y 2009, donde se reporta la síntesis de PAAs lineales derivadas del 5OH mediante policondensación fosforilante empleando el sistema usado en esta Tesis de piridina-trifenilfosfito (Pir-TPP), sin necesidad de proteger el grupo hidroxilo del ácido⁽¹⁴⁴⁻¹⁴⁶⁾. Las condiciones experimentales empleadas son parecidas a las usadas en esta Tesis. Diferentes trabajos en bibliografía reportan que el método de fosforilación, utilizando dicho sistema condensante, no es un método adecuado para la síntesis de poliésteres aromáticos (poliarilatos) a partir de ácidos dicarboxílicos y difenoles. Higashi y colaboradores demostraron que como promotor de poliesterificación funciona bien el clorofosfato de difenilo (PDP)⁽¹⁴⁷⁾. De hecho, poliarilatos de alto peso molecular pueden ser obtenidos mediante el sistema Pir-PDP, de forma similar a como poliamidas de alto peso molecular pueden ser sintetizadas empleando el sistema Pir-TPP. Asimismo, Ueda fue capaz de preparar PAAs con grupos hidroxilo pendientes procedentes del 5OH y de la diamina ODA⁽¹⁴⁸⁾, resultado que no sorprende a la luz de otros similares obtenidos por Ogata⁽¹⁴⁹⁾, y Preston^(150,151). Por lo tanto, la preparación de poliamidas lineales derivadas de este diácido se puede realizar con alto rendimiento a través de un proceso controlado y reproducible mediante policondensación fosforilante utilizando el sistema Pir-TPP.

En el desarrollo del presente trabajo se llevó a cabo un estudio experimental de esta reacción de policondensación, en busca de las condiciones óptimas que nos permitan diseñar rutas sintéticas para la obtención de PAAs de peso molecular suficiente a partir de diaminas de bajo *pKa*, como es la diaminodifenilsulfona. Con este fin, se repitió la misma reacción variando un solo parámetro (como el orden de adición de los reactivos, el tiempo de adición de los mismos, etc.) en busca de una posible relación entre el parámetro estudiado y la viscosidad inherente de la PAA obtenida. En cuanto a la reproducibilidad de los valores, el mejor resultado de cada estudio individual (las condiciones que dan lugar a la PAA de mayor viscosidad inherente) se repitió al menos una vez más, siendo la desviación en los valores de viscosidad obtenidos menor o igual a ± 0.10 dL/g.

Se asume que la viscosidad inherente (η_{inh}) de diferentes PAAs puede emplearse para comparar unos polímeros con otros (siempre que sean polímeros estructuralmente semejantes, disueltos en el mismo disolvente y bajo idénticas condiciones), de tal manera

que podemos considerar que las PAAs de mayor viscosidad inherente presentarán mayor grado de polimerización promedio. Este estudio de optimización de la reacción de policondensación fosforilante se llevó a cabo entre dos monómeros suficientemente reactivos: la diamina ODA, y el diácido IPA (Figura 1.29). En todos los casos se empleó NMP como disolvente y una concentración de monómero igual a 0.5 mol/l, 2.2 equivalentes de TPP por equivalente de monómero, los equivalentes de base orgánica por equivalente de monómero señalados en cada caso, y un 5 % (peso/peso de disolvente) de LiCl. Se mantuvo un riguroso control de la temperatura durante la reacción, de manera que la temperatura fuera de $108\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$ durante el tiempo indicado en cada caso. Es importante señalar que tanto la temperatura, como las proporciones de reactivos empleadas, son las usadas habitualmente por Yamazaki e Higashi, exceptuando la cantidad de piridina que estos autores emplean siempre en proporciones muy superiores (piridina/NMP = 10-20/40 (ml/ml)).

Se pudo comprobar:

1) El orden en que se adicionan los reactivos, especialmente el TPP, influye decisivamente en el valor de viscosidad inherente del polímero final. Los valores más altos de viscosidad se consiguieron añadiendo los reactivos en el siguiente orden: sobre la disolución de IPA en NMP se añadió el cloruro de litio y a continuación la piridina, formándose una disolución sobre la que se añadió la diamina y por último el TPP. De esta manera se pudo obtener la poliamida ODA-IP con una η_{inh} máxima en torno a 1.0 dL/g, y la PAA ODA-5OH con una η_{inh} máxima de 2.0 dL/g. Si el agente condensante se añade antes de la diamina, en el caso de la PAA ODA-IP la reacción dio lugar a oligómeros, y en el caso de la PAA ODA-5OH pasamos de obtener una η_{inh} en torno a 2.0 dL/g, a obtener una PAA cuyo valor de η_{inh} baja a la mitad (en torno a 1.0 dL/g).

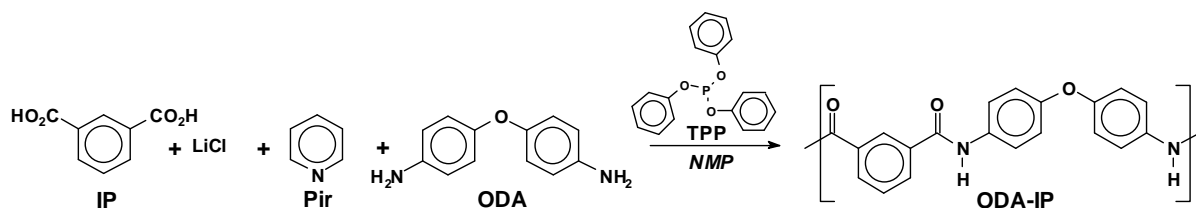


Figura 1.29.- Reacción de policondensación fosforilante entre la diamina ODA y el diácido IPA esquematizando el orden de adición adecuado.

2) La conversión crece rápidamente al principio, y a partir de las dos horas de reacción el incremento de viscosidad inherente es mínimo (0.86-0.90 dL/g para el sistema ODA-IP). La máxima viscosidad inherente alcanzada fue de 0.90 dL/g en un tiempo de 3 horas y media. En la Figura 1.30 se representan los valores de viscosidad inherente obtenidos a diferentes tiempos de reacción. Cada punto es la media aritmética de tres medidas diferentes correspondientes a tres reacciones diferentes de ODA-IP realizadas simultáneamente. Tal como se aprecia en la gráfica, en tan solo 15 minutos de reacción, ya

es posible obtener una PAA ODA-IP de η_{inh} en torno a 0.40 dL/g, valor suficientemente elevado para ser empleada en forma de membrana. Por tanto, en tan solo unos pocos minutos y mediante policondensación fosforilante se pueden obtener PAAs de peso molecular suficiente.

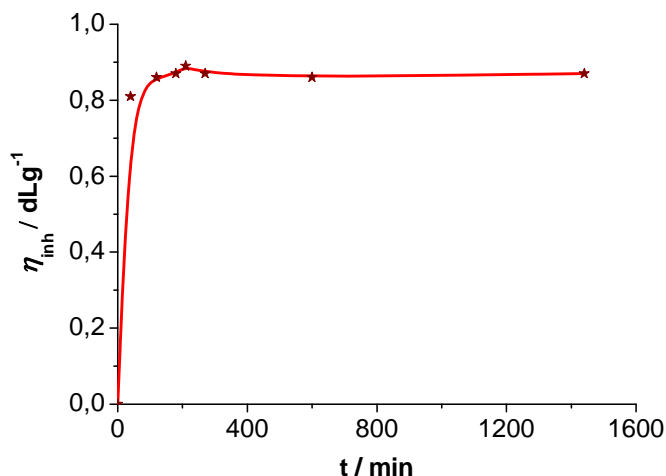


Figura 1.30.- Cinética de la reacción de policondensación fosforilante entre la diamina ODA y el diácido IPA. ([monómero] = 0.5 mol/l; TPP = 2.2 mol/mol de monómero; 5% (peso/peso de NMP) de LiCl; piridina = 2.5 mol/mol de monómero; T = 105-110 °C).

3) Existe una dependencia entre la cantidad de base añadida y la viscosidad alcanzada. Para ello se llevaron a cabo seis reacciones simultáneas en las condiciones ya establecidas durante un periodo de tiempo de 5 horas. La Figura 1.31 ilustra la dependencia de la η_{inh} de la PAA obtenida con el número de equivalentes de piridina (por equivalente de monómero empleado).

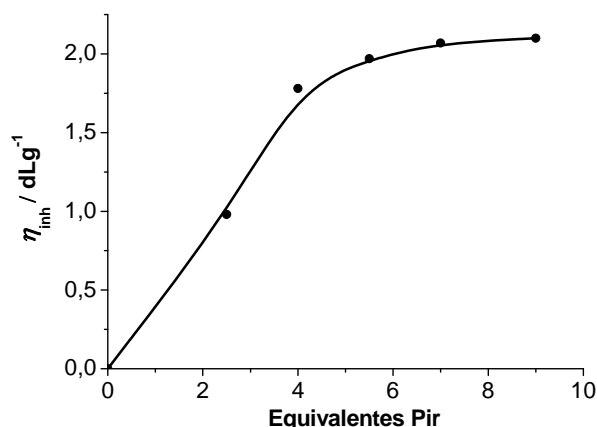



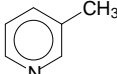
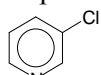


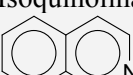
Figura 1.31.- Efecto de la cantidad de piridina sobre la η_{inh} de la poliamida ODA-IP. ([monómero] = 0.5 mol/l; TPP = 2.2 mol/mol de monómero; 5% (peso/peso de NMP) de LiCl; T = 105-110 °C; t = 5 h.).

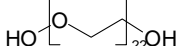
Un aumento en la cantidad de piridina se traduce en un aumento considerable de viscosidad del polímero final, hasta un punto (4 equivalentes) a partir del cual un

incremento en la cantidad de base no repercute significativamente sobre la viscosidad. La reacción llevada a cabo en ausencia de base no permite obtener polímero, aislándose tan sólo oligómeros. De este estudio se deriva la necesidad de que exista una cantidad suficiente de piridina en la reacción para obtener PAAs de elevado peso molecular, resultado que a priori está en consonancia con los resultados obtenidos por Yamazaki e Higashi.

4) Existe una dependencia de la η_{inh} de la PAA formada con el pKa de la base, como se puede observar en la Tabla 1.7, donde aparecen las tres tandas diferentes de reacción en presencia de distintas bases. En todos los casos se utilizaron 2.5 equivalentes de base por equivalente de monómero, previa purificación de las mismas mediante destilación a vacío. La conclusión de este estudio es que un incremento de la basicidad de la amina empleada mejora, en principio, la viscosidad inherente de la poliamida obtenida, tal como afirmaban Yamazaki e Higashi, exceptuando para aminas de basicidad muy elevada (como es el caso de la 4DMAP), para las cuales no se obtiene polímero mediante policondensación fosforilante. Estos resultados quedan claramente reflejados en la Figura 1.32. Observando esta gráfica también podemos concluir que a igual o similar basicidad de la amina empleada ($pKa = 5.23$ para la piridina y $pKa = 5.14$ para la Isoquinolina), la estructura de la base influye en el desarrollo de la policondensación fosforilante, siendo en este caso la piridina bastante más efectiva que la isoquinolina para la obtención de una PA ODA-IP de elevado peso molecular.

Tabla 1.7.- Preparación de la poliamida ODA-IP utilizando distintas bases orgánicas

Base	Pureza	T _{eb} / °C	pKa	η_{inh}^a / dLg ⁻¹
Piridina 	99.8%	115	5.23	1.23
β -Picolina 	99%	144	5.52	1.42
3-Cl-piridina 	99%	148	2.84	0.79
Piridina	99.8%	115	5.23	1.21
γ -Picolina 	99%	145	6.02	1.64
Quinolina 	$\geq 99\%$	237	4.85	0.45
Isoquinolina 	97%	242	5.14	0.80

Piridina	99.8%	115	5.23	1.31
4DMAP 	99%	-	9.70	0.10
PEG 1000 	-	-	-	0.49

[monómero] = 0.5 mol/l; TPP = 2.2 mol/mol de monómero; 5% (peso/peso de NMP) de LiCl; base = 2.5 mol/mol de monómero; T = 105-110 °C; t = 5 h.

^a La viscosidad fue medida en NMP a 25 °C.

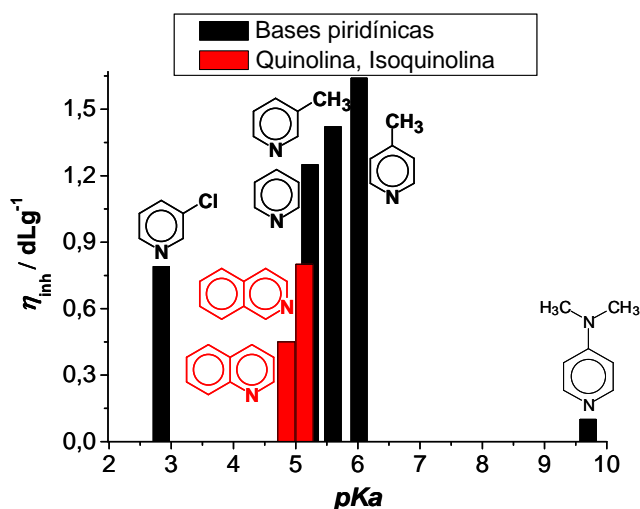


Figura 1.32.- Influencia de la basicidad y estructura de la base empleada sobre la η_{inh} de la poliamida ODA-IP en policondensación fosforilante. ([monómero] = 0.5 mol/l; TPP = 2.2 mol/mol de monómero; 5% (peso/peso de NMP) de LiCl; base = 2.5 mol/mol de monómero; T = 105-110 °C; t = 5 h.).

5) El tiempo de adición del agente condensante ejerce una acción directa sobre el peso molecular alcanzado. Se pudo comprobar que si la adición del TPP se hace en 30 minutos, los valores de viscosidad aumentan para la poliamida DDS-5OH aproximadamente un 25% respecto al valor de viscosidad obtenido al añadir el TPP de una sola vez. Para la poliamida DDS-IP el valor de la viscosidad se duplica al adicionar el TPP a lo largo de 30 minutos, respecto al obtenido añadiendo el TPP de una sola vez (Tabla 1.8). Recientemente otros autores han observado este comportamiento en reacciones de poliamidación fosforilante⁽¹⁴⁴⁾.

Tabla 1.8.- Resultados de la policondensación fosforilante para las PAAs derivadas de la diamina DDS en función del tiempo de adición del TPP.

PAA	tiempo de adición del TPP	$\eta_{inh}^a / \text{dLg}^{-1}$
DDS-5OH	30 segundos	0.58
	30 minutos	0.72
DDS-IP	30 segundos	0.21
	30 minutos	0.40

^a La viscosidad fue medida en NMP a 25 °C.

6) La adición de una base orgánica fuerte acompañando a la piridina también ejerce una influencia sobre el peso molecular, que depende de la concentración de la base añadida. Se ensayó sobre la reacción entre la DDS y el IPA en presencia de la cantidad habitual de piridina (2.5 equivalentes por cada equivalente de monómero), acompañada en diferentes proporciones por una base de elevado pK_a , como lo es la 4DMAP. Los resultados de este estudio aparecen recogidos en la Figura 1.33 en la que se representa la η_{inh} de la PAA DDS-IP frente al % de 4DMAP. Se entiende por % de 4DMAP el número de moles de 4DMAP añadidos por cada 100 moles de base total añadida (moles de piridina + moles de 4DMAP).

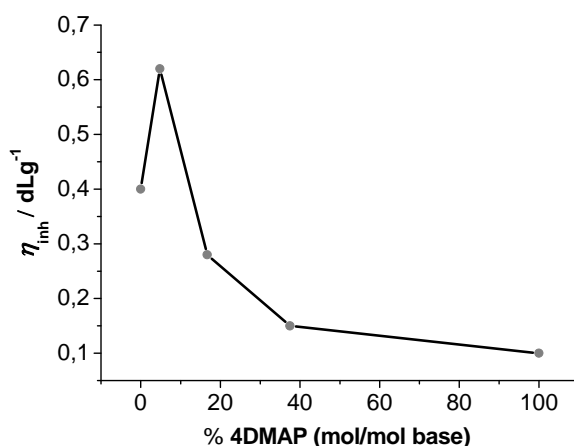


Figura 1.33.- Efecto de la cantidad de la 4-dimetilaminopiridina sobre la η_{inh} de la poliamida DDS-IP en policondensación fosforilante. ([monómero] = 0.5 mol/l; TPP = 2.2 mol/mol de monómero; 5% (peso/peso de NMP) de LiCl; piridina = 2.5 mol/mol de monómero; T = 105-110 °C; t = 5h.).

Tal como se observa en la gráfica, pasamos de obtener una PAA DDS-IP de η_{inh} 0.40 dL/g en ausencia de 4DMAP, a obtener una η_{inh} bastante superior (0.62 dL/g) en presencia de un 5 % de esa base; a partir de ese porcentaje al ir aumentando la proporción de 4DMAP el polímero va perdiendo viscosidad progresivamente, hasta el punto de no obtenerse polímero en presencia únicamente de 4DMAP. En principio estos resultados nos llevan a confirmar que la combinación de piridina con pequeñas cantidades de una base muy fuerte, permite mejorar la η_{inh} de PAAs derivadas de diaminas poco reactivas mediante policondensación fosforilante.

1.c.3.- Síntesis de Poliamidas-*g*-PEG

1.c.3.1.- PREPARACIÓN DE LOS CLORUROS DE ETILENGLICOL

Para la síntesis de los CIPEGs, se trataron los PEGs comerciales con cloruro de tionilo en la forma descrita en la parte experimental⁽¹⁵²⁾. En los tres casos se obtuvieron rendimientos prácticamente cuantitativos, y se pudieron aislar estos intermedios con un elevado grado de pureza. Se probaron diferentes intervalos de tiempo llegando a la conclusión de que 5 horas a reflujo es un tiempo suficiente para que la reacción sea cuantitativa. En la Figura 1.33 se muestra el esquema de esta reacción.

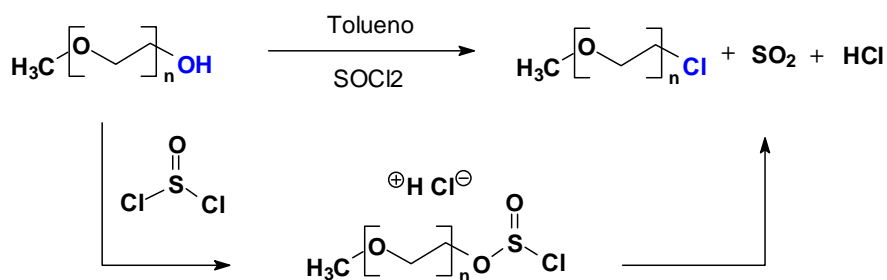


Figura 1.33.- Esquema de la síntesis de los CIPEGs.

Como paso previo, se procedió a analizar las muestras comerciales de TEG y PEGs para poder determinar con la mayor exactitud posible el número, n (promedio en el caso de los PEGs) de unidades $[\text{OCH}_2\text{CH}_2]$ que contienen. Inicialmente para el PEG-550 y el PEG-1000 se empleó la osmometría de presión de vapor para determinar el \bar{M}_n de ambos polímeros.

El osmómetro de presión de vapor mide la diferencia de resistencia eléctrica (ΔR) que se establece entre dos termistores cuando en uno de ellos se deposita una gota de disolvente puro y en otro una de disolución del mismo volumen y tamaño (ambas en contacto con una atmósfera saturada de vapor de disolvente). La diferencia de temperatura entre ambos termistores (ΔT) debida a la diferente velocidad de condensación del vapor en cada una de las gotas (producto a su vez de la diferencia en la presión de vapor del disolvente puro, P_A^* , y en disolución, P_A : $P_A < P_A^*$), se puede relacionar con la masa molecular del soluto B (siempre que éste sea un soluto no volátil): $\Delta T = K \cdot m_B$, siendo K una constante, y m_B la concentración molal del soluto en la disolución ($\text{moles}_{\text{soluta}}/\text{Kg}_{\text{disolvente}}$).

Teniendo en cuenta que $m_B = C_B/M_B$, siendo C_B la concentración de soluto en $\text{gr}_{\text{soluta}}/\text{Kg}_{\text{disolvente}}$, y M_B la masa molar del soluto en cuestión, llegamos a la expresión: $M_B = K \cdot C_B / \Delta T$. Si suponemos que la respuesta del detector (ΔR) está relacionada con ΔT mediante una constante q que depende del instrumento, entonces:

$$M_B = K \cdot C_B / q \cdot \Delta R = K_{\text{calibrado}} / (\Delta R / C_B) = K_{\text{calibrado}} / K_{\text{med}}$$

Teniendo en cuenta que estamos en condiciones de disolución diluida, $K_{\text{med}} = (\Delta R / C_B)_0$. De esta forma, mediante un calibrado del aparato con un soluto de peso molecular conocido (en nuestro caso bencilo de $M = 212,2$ g/mol y tolueno como disolvente), y a través de la representación de $\Delta R / C$ frente a C (en mol/Kg), podemos conocer la constante de calibrado ($K_{\text{calibrado}} = 1363$ W Kg mol⁻¹). De la misma forma, mediante una representación de $\Delta R / C$ frente a C (en este caso en gr/Kg) del soluto problema (como ejemplo en la Figura 1.34 se representa la gráfica para el PEG-1000) extraemos mediante un ajuste por mínimos cuadrados, la K_{med} como la ordenada en el origen ($K_{\text{med}} = 1.193$ W Kg g⁻¹).

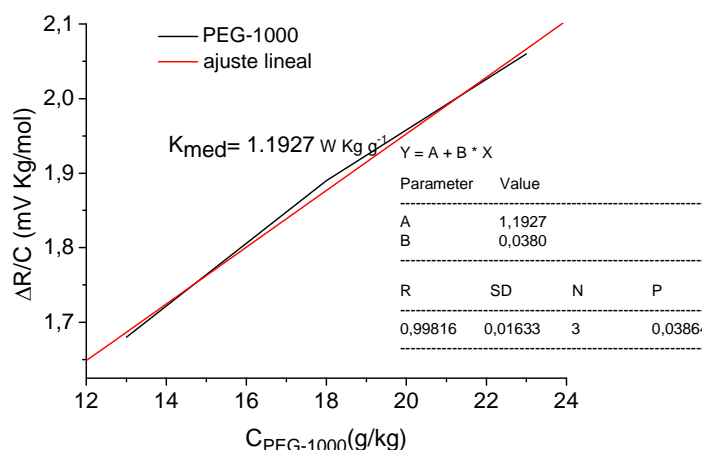


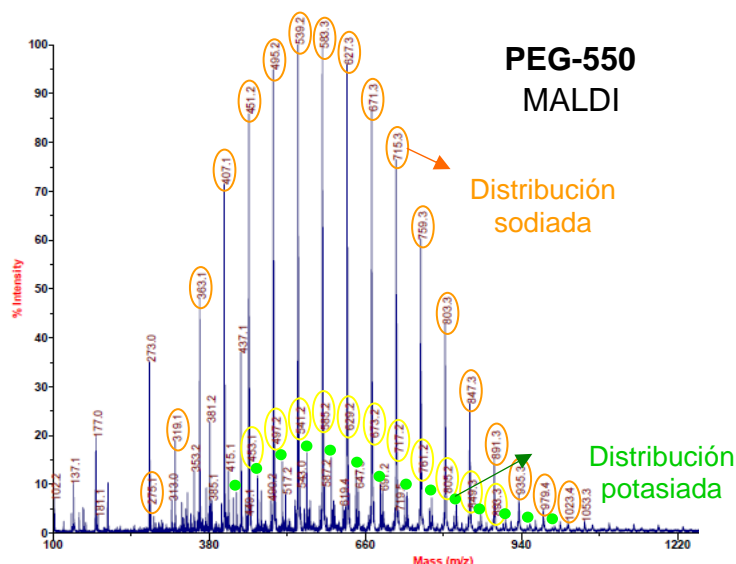
Figura 1.34.- Cálculo de la constante de medida, K_{med} , para el PEG-1000 mediante osmometría de presión de vapor.

La masa molecular obtenida por medidas de osmometría de presión de vapor (y en general, a partir de medidas de cualquier propiedad coligativa) es el promedio en número de la masa molecular, de tal forma que para el soluto seleccionado, PEG-1000, $\overline{M}_n = K_{\text{cal}} / K_{\text{med}} \approx 1143$ g/mol, lo que equivaldría a un $n \approx 25$ (equivalente exactamente a un PEG $\text{CH}_3(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_{25}\text{OH}$ de $\overline{M}_n = 1133$ g/mol). Sin embargo, esta técnica no arrojó resultados satisfactorios en el caso del PEG-550, probablemente por ser un soluto cuyo peso molecular se encuentra cercano al límite inferior de detección del osmómetro empleado.

Por ello, se acudió a la espectrometría de masas mediante Desorción/Ionización por Láser Asistida por Matriz (MALDI) como la técnica analítica más adecuada para la obtención del peso molecular de los PEGs y sus derivados clorados. Se empleó la técnica del Electrospray (ESI) para el TEG y el CITEG^(153,154).

En el espectro del TEG (registrado desde $m/z = 50$ hasta 600), el pico más intenso corresponde a una relación $m/z = 165$, equivalente al ión molecular protonado, $[\text{M}+\text{H}]^+ = [\text{CH}_3(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_3\text{OH}+\text{H}]^+$, lo que confirma las tres unidades de $[\text{OCH}_2\text{CH}_2]$. El resto de picos de intensidad moderada o baja corresponden a: $m/z = 103$ $[\text{M}-61]^+$ (correspondiente

al fragmento $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2^+$, proceso frecuente de fragmentación en éteres, quedando la carga negativa sobre el oxígeno del otro fragmento: $^-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$), $m/z = 182$ $[\text{M}+\text{H}+17]^+$, correspondiente al ión molecular hidratado, y $m/z = 187$ $[\text{M}+\text{Na}]^+$, correspondiente al ión molecular sodado (el sodio y el potasio son dos elementos presentes en la fuente de ionización). A modo de ejemplo, en la Figura 1.35 se muestra el espectro de masas MALDI del PEG-550, registrado desde 100 hasta 6000 Da. Se ven varias distribuciones paralelas de diferente intensidad, la más intensa corresponde a los iones moleculares sodados (distribución naranja), y la menos intensa es la correspondiente a los iones moleculares potasados (distribución verde). También aparecen otras distribuciones isotópicas de las anteriores. Fijándonos en cualquiera de las distribuciones, por ejemplo la sodada, podemos afirmar que el compuesto PEG-550 posee moléculas desde $n = 5$ ($m/z = 275$ correspondiente a $[\text{CH}_3(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_5\text{OH}+\text{Na}]^+$), hasta $n = 22$ ($m/z = 1023$ correspondiente a $[\text{CH}_3(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_{22}\text{OH}+\text{Na}]^+$), siendo $n = 11$ y $n = 12$ el número de unidades $[\text{OCH}_2\text{CH}_2]$ más probable en número del compuesto PEG-550 ($m/z = 539$ y $m/z = 583$ en la distribución sodada).



halogenación no se hubieran roto las cadenas moleculares. El resultado para el cloruro de trietilenglicol monometiléter, CITEG, fue el esperado, el espectro de masas mediante ionización por Electrospray (Figura 1.36), recogido de 50 a 600 Da, muestra dos únicos picos, el correspondiente al ión molecular protonado, $[M+H]^+ = [CH_3(OCH_2CH_2)_3Cl+H]^+$, de $m/z = 183$, y otro correspondiente al ión molecular hidratado, $[M+H+17]^+$, de $m/z = 200$.

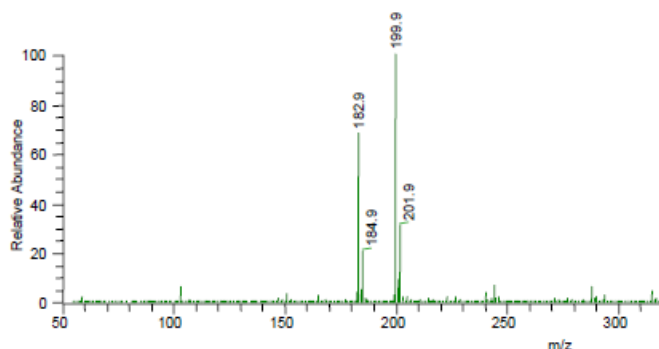


Figura 1.36.- Espectro de masas por Electrospray (ESI) del cloruro de trietilenglicol monometiléter sintetizado, CITEG.

Los dos picos asignados corresponden al isótopo ^{35}Cl , y junto a ellos aparecen otros dos picos de intensidad 1/3 del primero y a 2 unidades de m/z mayor, que son los correspondientes a esos mismos iones moleculares pero con el isótopo ^{37}Cl (cuya abundancia relativa es del 32.4 %).

En la Figura 1.37 se presenta los espectros del CIPEG-550, y del CIPEG-1000. En el caso del CIPEG-550, en el espectro de masas aparece una distribución que corresponde exactamente a la del PEG-550 de partida, es decir, desde $n = 5$ hasta $n = 22$, con un máximo a $n = 12$. Para el CIPEG-1000, se aprecian tanto la distribución de pesos moleculares sodada (en naranja), como la potasada (en verde), correspondiendo el máximo a $n = 26$ ($m/z = 1217$, $[CH_3(OCH_2CH_2)_{26}Cl+Na]^+$) con un límite inferior a $n = 14$ ($m/z = 689$, $[CH_3(OCH_2CH_2)_{14}Cl+Na]^+$), y un límite superior a $n = 42$ ($m/z = 1922$, $[CH_3(OCH_2CH_2)_{42}Cl+Na]^+$), exactamente igual que en el caso del PEG-1000 del que procede.

Los pesos moleculares de los CIPEG sintetizados, según espectrometría de masas (182 para CITEG, 579 para CIPEG-550, y 1196 para CIPEG-1000), son los que a partir de este momento se tendrán en cuenta para los cálculos estequiométricos en las reacciones de modificación.

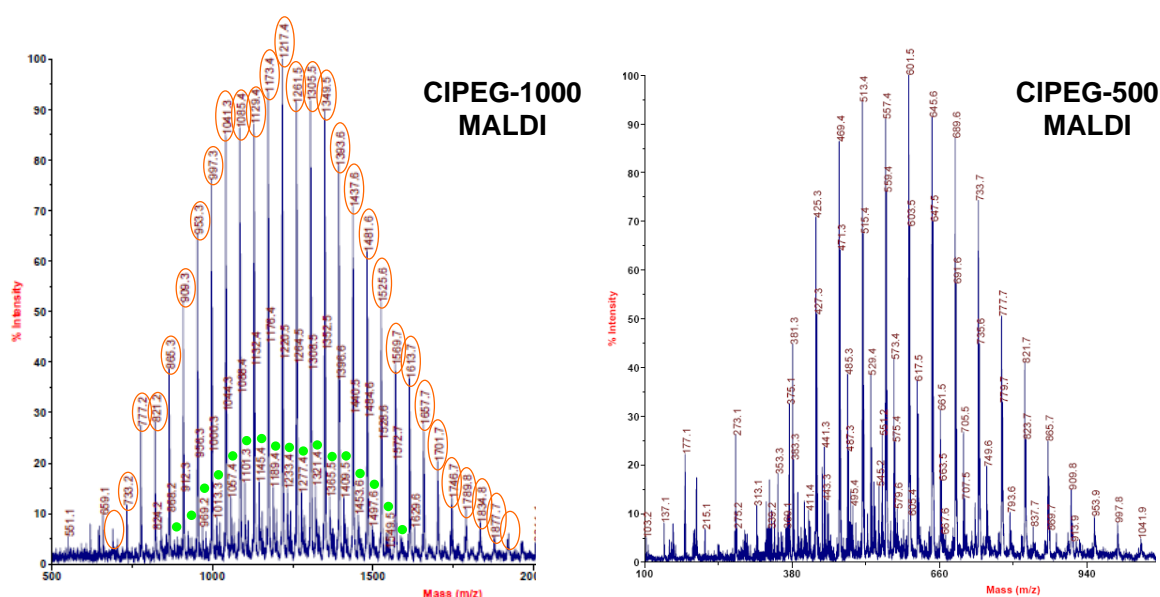


Figura 1.37.- Espectro de masas mediante Desorción/Ionización por Láser Asistida por Matriz (MALDI), del cloruro de polietilenglicol monometiléter CIPEG-1000 sintetizado.

En cuanto a la caracterización espectroscópica por RMN, según las integrales de los espectros de ^1H -RMN, el CITEG y el CIPEG-1000 presentan 3 y 26 unidades $[\text{OCH}_2\text{CH}_2]$ respectivamente, tal como indican los análisis mediante espectrometría de masas, mientras que el CIPEG-550 presenta 11 unidades $[\text{OCH}_2\text{CH}_2]$ en vez de 12. La caracterización espectroscópica por resonancia de los cloruros finalmente empleados para modificar las PAAs confirma que el producto aislado no está contaminado ni con alcohol ni con tolueno residual. En los espectros de ^1H -RMN de los CIPEGs desaparece el singlete ancho en torno a 2.7-2.8 ppm (correspondiente al protón del grupo $-\text{OH}$), y aparece un solo singlete en torno a 3.37 ppm, correspondiente al metilo del cloruro.

Empleando espectroscopia ATR-FTIR, se pudo confirmar la estructura de los CIPEG y comparar con los espectros del alcohol de partida. En la Figura 1.38 se observa la ausencia de una banda ancha en torno a 3453 cm^{-1} , correspondiente a la banda $-\text{OH}$ st, así como la aparición de 2 bandas anchas nuevas en torno a 739 y 662 cm^{-1} , correspondientes a C-Clst (isomería de rotación).

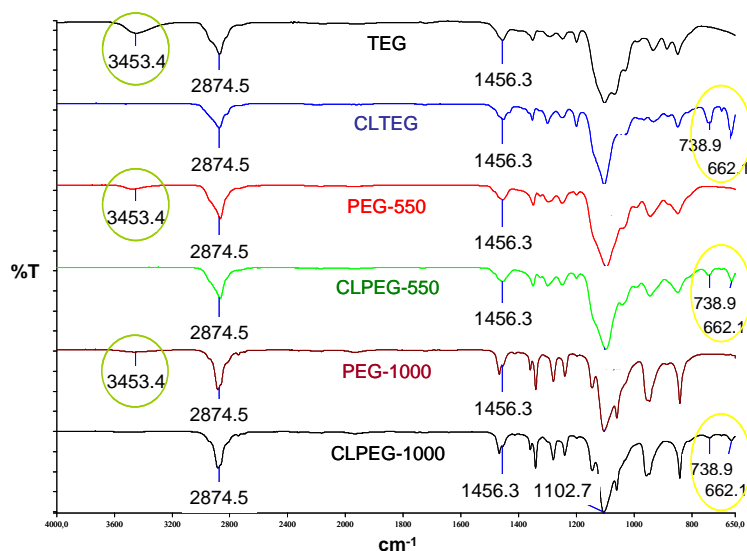


Figura 1.38.- Espectros de ATR-FTIR de los PEGs comerciales, y sus CIPEGs derivados.

En la Figura 1.39 se muestran las curvas calorimétricas de los tres CIPEGs. En este caso se aprecia la endoterma de fusión del CIPEG-550 y del CIPEG-1000, siendo mayor la temperatura de fusión (T_m) de este último, como era de esperar. Asimismo la comparativa de la T_m de cada cloruro con la del alcohol correspondiente del que procede, confirma el hecho de la mayor estabilidad térmica de estos últimos como sólidos por existir enlaces de hidrógeno entre las moléculas. La fusión del CLTEG no se llega a ver por ser este compuesto líquido en todo el intervalo de temperaturas estudiado (-80-50 °C). En los tres casos la curva calorimétrica representada corresponde a un segundo ciclo de barrido a 20 °C/min.

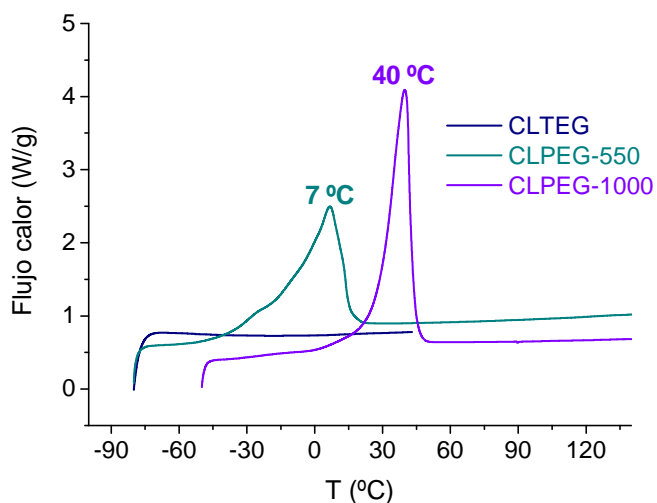


Figura 1.39.- Calorimetrías diferenciales de barrido de los CIPEGs sintetizados.

1.c.3.2.- REACCIÓN DE MODIFICACIÓN: PAAs-*g*-PEG

Para esta parte del trabajo se eligieron las poliamidas DDS-5OH y *m*DDS-5OH. La modificación de estas dos PAAs permite estudiar no sólo la influencia de la estructura (con o sin -OH, con o sin secuencias oxietilénicas), también la influencia de la isomería espacial en las cadenas macromoleculares de estos dos polímeros derivados de dos diaminas isómeras.

Para encontrar las condiciones experimentales óptimas que permitiesen la modificación directa del polímero por reacción con los cloruros de etilenglicol sintetizados con un alto grado de rendimiento, se procedió inicialmente a sintetizar un modelo lo más similar posible a la unidad estructural de las PAAs a modificar, y optimizar con él las condiciones de reacción de modificación. Este planteamiento está justificado porque la exploración de las posibilidades en síntesis de moléculas sencillas es mucho más fácil y versátil que en Química Macromolecular.

El modelo se sintetizó a partir de la diamina *para*-tercbutilanilina (*p*^tBA) y el ácido 5-hidroxiisoftálico (5OH) tal como se representa en la Figura 1.40.

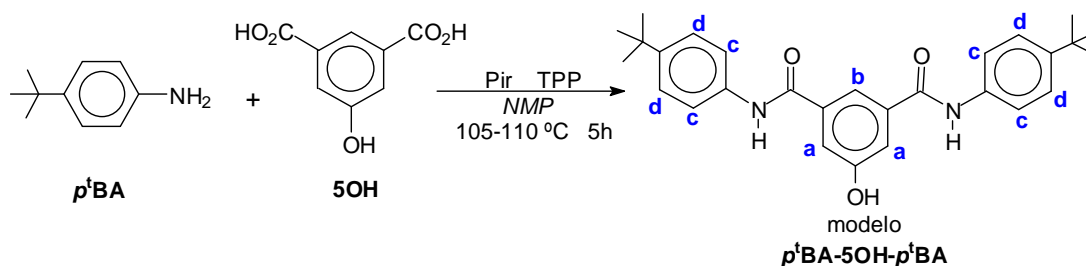


Figura 1.40.- Esquema de síntesis del modelo *p*^tBA-5OH- *p*^tBA, y asignación de ¹H para su caracterización espectroscópica mediante ¹H-RMN.

El espectro de ¹H-RMN aparece en la Figura 1.41, donde se puede apreciar que el modelo no está contaminado con NMP residual, ni con piridina, TPP, o *p*^tBA.

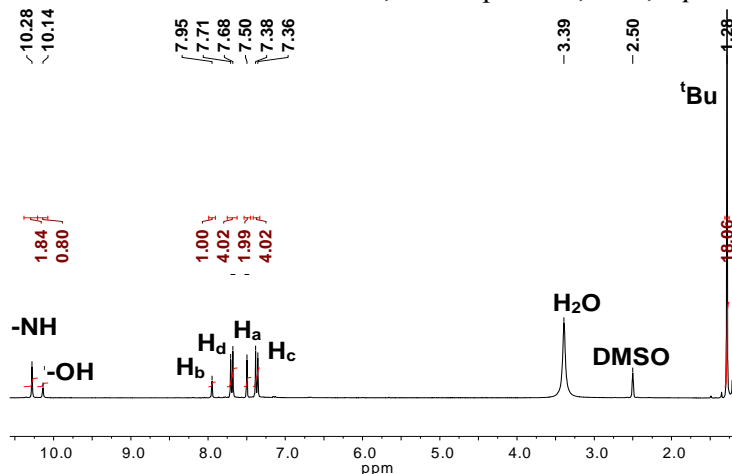


Figura 1.41.- Espectro de ¹H-RMN (DMSO-*d*₆, 300 MHz, δ , ppm) del modelo *p*^tBA-5OH- *p*^tBA.

En las primeras pruebas de modificación del modelo se usó CIPEG-550 en presencia de una base para favorecer la deprotonación del hidroxilo fenólico y el ataque nucleofílico del fenolato sobre el C unido directamente al Cl. Se probaron algunas bases, tales como K_2CO_3 , piridina, o DABCO ($N(CH_2CH_2)_3N$). La reacción sólo prosperó cuando se utilizó como base K_2CO_3 (Figura 1.42), y aún en este caso el rendimiento fue únicamente del 7 %. Este resultado no deja de ser curioso teniendo en cuenta que aunque la basicidad de la piridina ($pK_b = 8.8$) y el DABCO ($pK_{b1} = 5.3$, $pK_{b2} = 9.8$) es bastante inferior a la del anión carbonato ($pK_{b1} = 3.8$, $pK_{b2} = 7.6$), las dos primeras bases son completamente solubles en NMP, mientras que la sal K_2CO_3 presenta una solubilidad limitada en este disolvente. Aún así se emplea NMP por ser el modelo insoluble en otros disolventes orgánicos, y porque si el resultado quiere extrapolarse a la modificación química de las PAAs, el medio de reacción debe ser adecuado para solubilizar al polímero en cuestión.

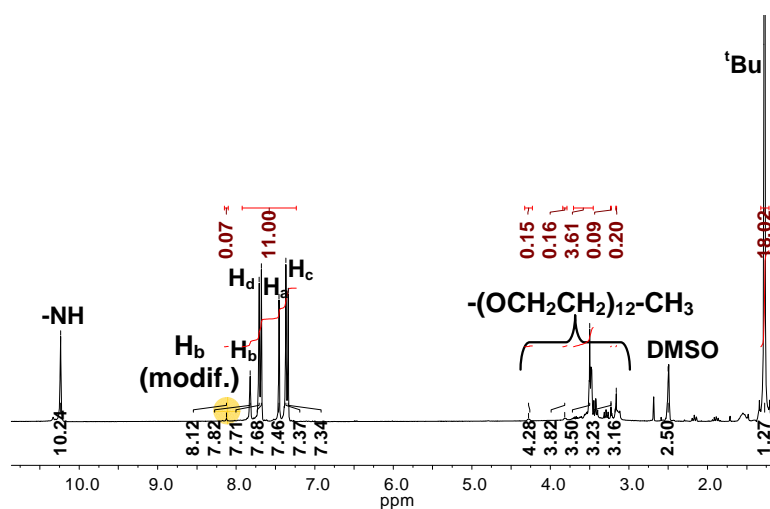


Figura 1.42.- Espectro de 1H -RMN (DMSO- d_6 , 300 MHz, δ , ppm) del modelo parcialmente modificado empleando CIPEG-550 en presencia de K_2CO_3 (NMP).

En la Figura 1.42 se aprecia cómo desaparece el singlete a 10.14 ppm correspondiente al $-OH$ (aunque el modelo no esté completamente modificado el grupo hidroxilo libre interacciona con las nuevas cadenas etoxi ancladas y no se aprecia en RMN), y aparece una pequeña señal a 8.12 ppm asignada al H_b del modelo modificado. La señal correspondiente a los H_a del modelo modificado no se aprecia con claridad. También aparecen las nuevas señales correspondientes a las secuencias oxietilénicas y al metilo terminal en la región de 4.30 a 3.10 ppm. Según la relación de integrales se puede calcular el porcentaje de modificación teórica: 7 %.

Con objeto de mejorar este resultado, se intentó la modificación del modelo con CIPEG-550 en presencia de esa misma base (K_2CO_3) y bajo idénticas condiciones, pero utilizando DMA o DMF en vez de NMP, que son disolventes polares de mayor constante dieléctrica que la NMP, lo cual favorece la solubilidad de una sal inorgánica como el carbonato potásico en ellos. El resultado, tanto empleando DMA como DMF, fue

sorprendentemente bueno, aislando al final de la reacción el modelo 100 % modificado como se puede comprobar en el espectro ^1H -RMN de la Figura 1.43.

Se aprecia que tanto el H_b , como los 2 H_a , presentan un desplazamiento a campo más bajo respecto al modelo sin modificar, lo que confirma que la cadena oxietilénica extrae más densidad electrónica que el grupo hidroxilo libre. En la región de los protones alquílicos aparecen todas las señales propias del polietilenglicol 550. Según la relación de integrales el número medio de unidades $[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}]$ que presenta el modelo modificado es 10 en vez de 12 como mostraba la espectrometría de masas del cloruro correspondiente.

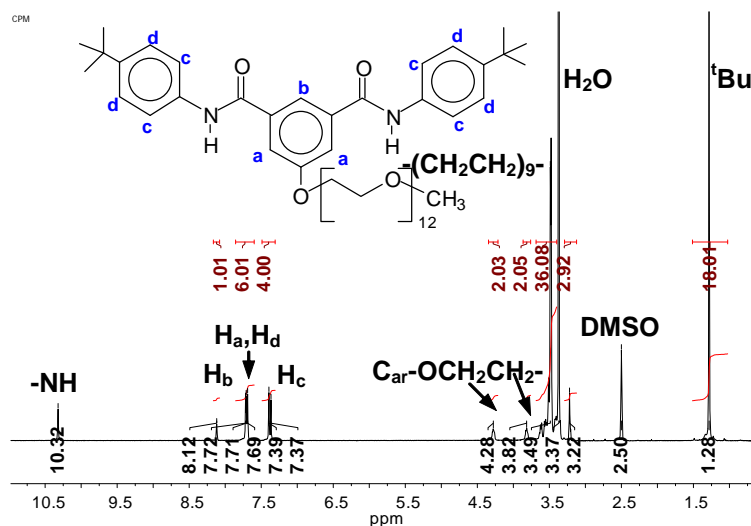


Figura 1.43.- Espectro de ^1H -RMN ($\text{DMSO-}d_6$, 300 MHz, δ , ppm) del modelo completamente modificado empleando CIPEG-550 en presencia de K_2CO_3 (**DMF**).

A continuación se probó la modificación de las dos PAAs DDS-5OH y *m*DDS-5OH bajo estas últimas condiciones experimentales (empleando como disolvente DMA o DMF). Sin embargo los análisis espectroscópicos de los polímeros modificados mostraron una modificación del 30 % para la PAA DDS-5OH, y de solo el 25 % para su isómero *m*DDS-5OH.

En este momento hubo que convenir que posiblemente la cantidad de K_2CO_3 que se solubiliza en DMA o DMF (a una concentración dada) sea suficiente para deprotonar todas las moléculas modelo y favorecer así su modificación, pero no sea suficiente para hacer lo mismo con todos los grupos OH del polímero. De ahí que se pensase en la necesidad de utilizar un agente que incrementase la solubilidad del K_2CO_3 en la fase orgánica empleada. Es ampliamente conocido en química orgánica, sobre todo en química verde, el uso de catalizadores de transferencia de fase (PTC)⁽¹⁵⁵⁾. Los PTC facilitan la migración de un determinado reactivo de una fase a otra en la cual tiene lugar la reacción, y en nuestro caso un PTC podría favorecer la migración del anión carbonato, o hidrogenocarbonato, de la fase sólida en que se encuentra, a la fase líquida orgánica (DMA o DMF).

Los PTC más habituales para reactivos aniónicos derivados de sales inorgánicas son las sales de amonio o fosfonio cuaternarias. También hay referencias del uso de compuestos corona, como los éteres corona, que encapsulan al anión en cuestión generando una esfera de núcleo con carácter hidrofílico, y corteza con carácter hidrofóbico, capaz de transportar al anión a la fase orgánica.

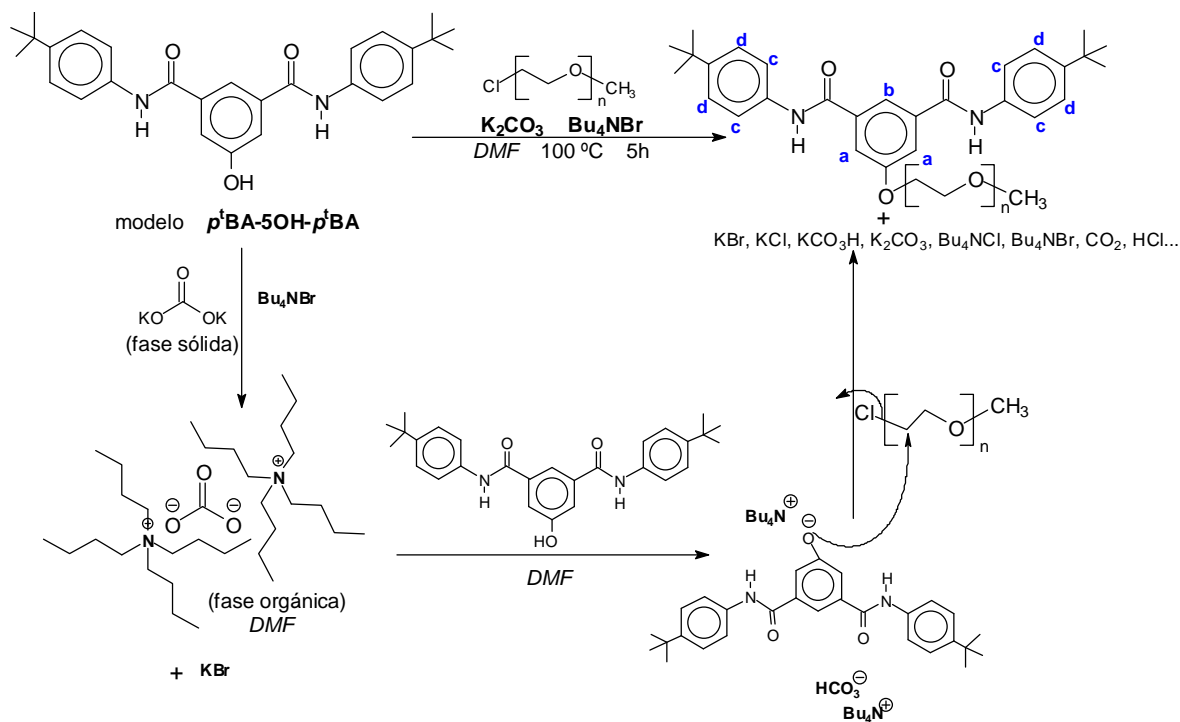


Figura 1.44.- Esquema de la reacción de modificación del modelo $p^1BA-5OH-p^1BA$.

Se intentó la modificación del modelo en DMF con dos PTC: la sal cuaternaria de bromuro de tetrabutilamonio (Bu_4NBr), y el éter 18-corona-6. Un esquema de la reacción con Bu_4NBr aparece recogido en la Figura 1.44. En ambos casos el resultado obtenido fue el esperado, el modelo final se aisló 100 % modificado (espectro de 1H -RMN referible al de la Figura 1.43), y además se pudo reducir el tiempo de reacción de 10 a 5 horas.

Al trasladar las condiciones de reacción de modificación del modelo, en DMF y empleando un PTC como el Bu_4NBr , se consiguieron obtener las PAAs DDS-5OH-g-PEG, y $mDDS-5OH-g-PEG$ completamente modificadas.

En la Introducción General de este trabajo aparecen recogidos todos los acrónimos de las PAAs modificadas, recordemos que para las modificadas al 100 % los acrónimos son los que siguen (Figura 1.45):

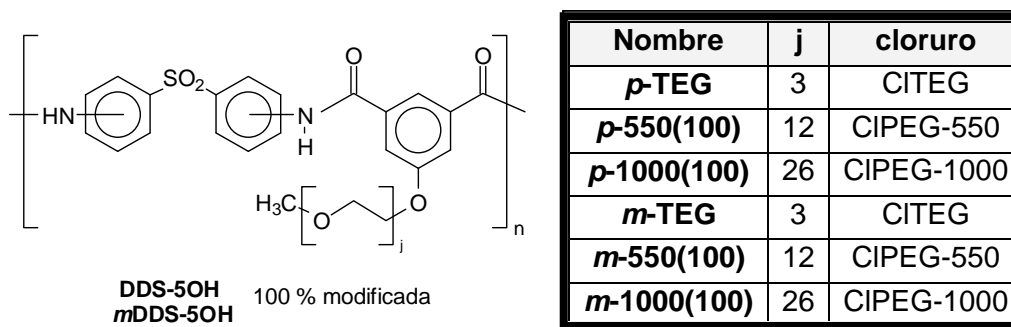
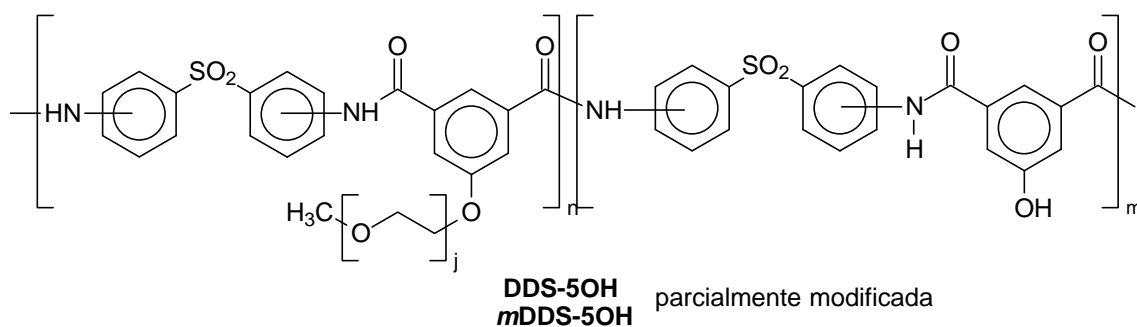


Figura 1.45.- Unidad estructural y acrónimos de las PAAs completamente modificadas.

Aparte de modificaciones teóricas del 100 % de ambas PAAs con los tres CIPEGs, también se llevaron a cabo modificaciones parciales de las mismas con los tres cloruros, pues es interesante conocer cómo el porcentaje de modificación afecta a las propiedades del polímero modificado con un mismo resto de PEG. En la Figura 1.46 se representa la unidad estructural de las PAAs parcialmente modificadas, así como los acrónimos con los que vamos a referirnos a ellas.



Nombre	j	cloruro	m	% modificación teórico
p-550(50)	12	CIPEG-550	0.4	60
p-1000(50)	26	CIPEG-1000	0.4	60
p-1000(25)	26	CIPEG-1000	0.7	30
m-550(50)	12	CIPEG-550	0.4	60
m-1000(50)	26	CIPEG-1000	0.4	60
m-1000(25)	26	CIPEG-1000	0.7	30

Figura 1.46.- Unidad estructural y acrónimos de las PAAs parcialmente modificadas.

Lo que en la Figura 1.46 llamamos % de modificación teórico, es el % de modificación al que llegaríamos (siempre que la reacción fuese completamente cuantitativa) añadiendo la cantidad estequiométrica de CIPEG indicada en la parte experimental de este capítulo. Para obtener un porcentaje de modificación teórico igual o próximo al 50 % y al 25 %, y al no ser completamente cuantitativa la reacción, hay que añadir un ligero exceso de reactivo.

A continuación vamos a exponer algunas particularidades de la reacción de modificación química de las PAAs:

El aislamiento y purificación de estos polímeros modificados planteó algunos problemas, fundamentalmente por el carácter crecientemente hidrofílico de las especies a medida que aumenta el contenido de secuencias oxietilénicas, y a la disminución progresiva de la temperatura de transición vítrea. Por ello las PAAs que portan un número elevado de secuencias $[\text{OCH}_2\text{CH}_2]$ no pudieron aislarse por precipitación en agua de las disoluciones de reacción, y hubo que encontrar un proceso adecuado de aislamiento virtualmente para cada PAA-g-PEG. Estos procesos implicaron en algunos casos la precipitación del polímero en disolventes como éter, extracción en Soxhlet, e incluso la diálisis y liofilización para poder obtener los productos con un grado suficiente de pureza. Se comprobó asimismo que secar a vacío a temperaturas superiores a los 100 °C cualquiera de estas PAAs modificadas provocaba un entrecruzamiento irreversible en el polímero, tornándose el material insoluble aún en caliente y a bajas concentraciones ($\leq 1\%$ p/p), en todos los disolventes orgánicos probados: DMF, DMA, NMP, piridina, etc.

Cabe destacar que haber conseguido optimizar esta reacción de modificación es un resultado muy positivo, y que no hay referencias en la literatura de este tipo de modificaciones. De hecho la incorporación de secuencias oxietilénicas como grupos laterales en PAAs solo se había intentado por modificación de alguno de los monómeros de partida, como por ejemplo el ácido 5-hidroxiisoftálico entre otros⁽¹⁵⁶⁻¹⁵⁸⁾, pero nunca por incorporación de las cadenas laterales por reacciones de sustitución nucleofílica sobre PAAs funcionalizadas.

1.c.4.- Caracterización de Poliamidas

1.c.4.1.- ANÁLISIS ELEMENTAL

El análisis elemental es una técnica instrumental destructiva que permite determinar el porcentaje de los elementos (C, H, N, S, Cl, Br, etc.) presentes en una muestra. La muestra es sometida a un proceso de oxidación térmica que da lugar, en el mejor de los casos, a una conversión total y cuantitativa de la muestra en CO_2 , H_2O , N_2 , SO_2 , etc. Estos productos gaseosos son separados unos de otros y medidos secuencialmente por un detector de conductividad térmica.

Como se muestra en la Tabla 1.9, hay una excelente concordancia entre los porcentajes encontrados y los calculados para las PAAs sin modificar. Para estas cuatro poliamidas los porcentajes encontrados son siempre ligeramente inferiores que los calculados, sobre todo para el C. Probablemente las pequeñas diferencias entre los valores

encontrados y los teóricos estén mayoritariamente causadas por la elevada estabilidad térmica de estas poliamidas aromáticas⁽¹⁵⁹⁾.

En el caso de las PAAs parcialmente modificadas, el peso molecular de la unidad estructural se calculó sumando los pesos moleculares de la unidad modificada y no modificada multiplicados por un factor teniendo en cuenta el porcentaje de modificación teórico si la reacción fuese completamente cuantitativa. A modo de ejemplo, en la Figura 1.47 aparece representada la estructura a partir de la cual se calcula el peso molecular (M_0) de la unidad estructural de la PAA parcialmente modificada ***p*-1000(25)**. Para las PAAs-g-PEG los resultados obtenidos se recogen en la Tabla 1.10

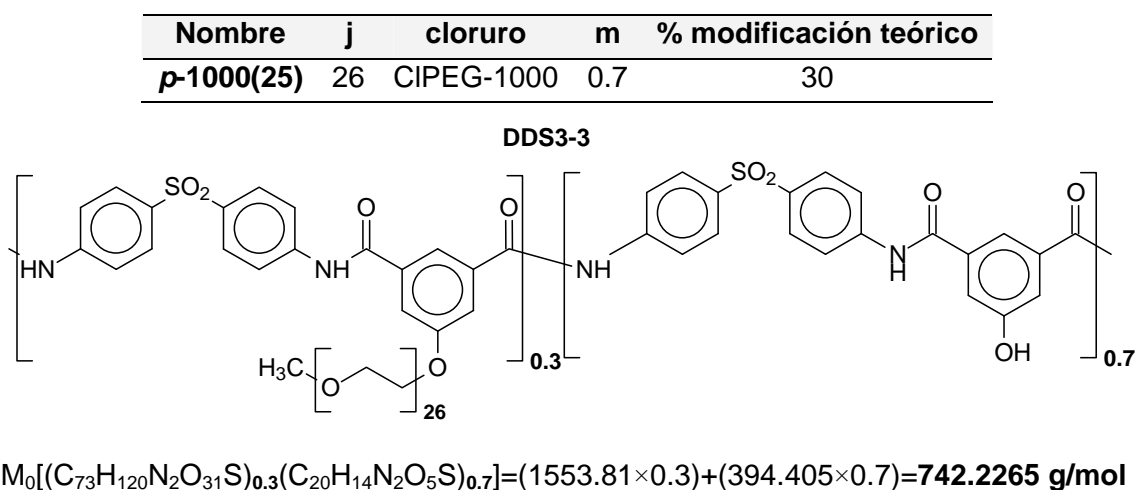


Figura 1.47.- Peso molecular de la PAA ***p*-1000(25)**.

Tabla 1.9.- Resultados del análisis elemental de algunas de las PAAs sintetizadas

PAA	Fórmula química	M_0 (g/mol)	Calculado (%)				Encontrado (%)			
			C	H	N	S	C	H	N	S
DDS-5OH	$C_{20}H_{14}N_2O_5S$	394.405	60.91	3.58	7.10	8.13	60.70	3.48	6.85	7.94
DDS-IP	$C_{20}H_{14}N_2O_4S$	378.406	63.48	3.73	7.40	8.47	62.80	3.81	7.24	7.86
<i>m</i>DDS-5OH	$C_{20}H_{14}N_2O_5S$	394.405	60.91	3.58	7.10	8.13	60.60	3.41	6.97	7.95
<i>m</i>DDS-IP	$C_{20}H_{14}N_2O_4S$	378.406	63.48	3.73	7.40	8.47	63.20	3.64	7.28	8.36

Tabla 1.10.- Resultados del análisis elemental de las PAAs modificadas.

PAA	Fórmula química	M_0 (g/mol)	Calculado (%)				Encontrado (%)			
			C	H	N	S	C	H	N	S
<i>p</i>-TEG	$C_{27}H_{28}N_2O_8S$	540.591	59.99	5.22	5.18	5.93	58.65	5.42	5.43	5.28
<i>p</i>-550(100)	$C_{45}H_{64}N_2O_{17}S$	937.068	57.68	6.88	2.99	3.42	55.89	6.55	3.47	2.98

<i>p</i>-550(50)	C ₃₅ H ₄₄ N ₂ O _{12.2} S	720.003	58.39	6.16	3.89	4.45	56.90	5.76	4.79	4.73
<i>p</i>-1000(100)	C ₇₃ H ₁₂₀ N ₂ O ₃₁ S	1553.810	56.43	7.78	1.80	2.06	56.25	7.58	2.11	2.31
<i>p</i>-1000(50)	C _{51.8} H _{77.6} N ₂ O _{20.6} S	1090.048	57.08	7.18	2.60	2.94	57.05	6.12	4.50	4.51
<i>p</i>-1000(25)	C _{35.9} H _{45.8} N ₂ O _{12.8} S	742.226	58.09	6.23	3.77	4.32	56.90	5.76	4.79	4.73
<i>m</i>-TEG	C ₂₇ H ₂₈ N ₂ O ₈ S	540.591	59.99	5.22	5.18	5.93	58.64	5.59	5.39	5.52
<i>m</i>-550(100)	C ₄₅ H ₆₄ N ₂ O ₁₇ S	937.068	57.68	6.88	2.99	3.42	57.52	6.71	3.18	3.57
<i>m</i>-550(50)	C ₃₅ H ₄₄ N ₂ O _{12.2} S	720.003	58.39	6.16	3.89	4.45	58.34	5.81	4.43	4.56
<i>m</i>-1000(100)	C ₇₃ H ₁₂₀ N ₂ O ₃₁ S	1553.810	56.43	7.78	1.80	2.06	56.26	7.59	1.87	1.89
<i>m</i>-1000(50)	C _{51.8} H _{77.6} N ₂ O _{20.6} S	1090.048	57.08	7.18	2.60	2.94	57.62	6.61	3.21	4.30
<i>m</i>-1000(25)	C _{51.8} H _{77.6} N ₂ O _{12.8} S	742.226	58.09	6.23	3.77	4.32	57.81	5.78	4.64	4.66

En el caso de las PAAs modificadas, prácticamente en todos los casos los valores encontrados de C e H son ligeramente inferiores que los calculados, y los encontrados para N y S son superiores, con discrepancias más significativas. Este resultado puede indicar que las estructuras analizadas están menos modificadas de lo esperado, algo que *a priori* era lógico que ocurriese. Se podría calcular el porcentaje de modificación a partir de los datos de análisis elemental, pero resulta bastante grosero, siendo la técnica de Resonancia Magnética Nuclear (RMN) de ¹H en la que nos apoyaremos para determinar dichos porcentajes de manera más rigurosa.

1.c.4.2.- ESPECTROSCOPIA DE INFRARROJO FTIR-ATR

La espectroscopía infrarroja (IR) se basa en el estudio de la interacción de la radiación electromagnética IR (10-14000 cm⁻¹) con la materia. Este tipo de radiación provoca transiciones (de absorción o emisión) entre los distintos estados de vibración de la molécula irradiada, siempre que dicha transición implique variación del momento dipolar de la molécula. La frecuencia correspondiente a la diferencia energética entre el nivel fundamental y el primer nivel excitado de cada *modo normal de vibración* corresponde a lo que se llama simplifcadamente **frecuencia de vibración fundamental** de ese modo.

En el caso particular de macromoléculas poliméricas, las bandas de absorción IR muestran un ensanchamiento mayor que para moléculas sencillas, debido principalmente a que todos los efectos que causan perturbaciones en las vibraciones (efectos electrónicos, acoplamientos, interacciones intermoleculares como enlaces de hidrógeno, etc.), son mucho más numerosos y complejos en los polímeros.

Para obtener el espectro de IR de las PAAs sintetizadas se empleó la técnica de espectrometría IR por transformada de Fourier basada en el fenómeno de reflectancia total atenuada (FTIR-ATR). En la técnica FTIR en lugar de registrar los datos variando la frecuencia de luz infrarroja monocromática, se guía la luz IR policromática (con todas las

longitudes de onda correspondientes al IR medio: $400\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$) a través de un interferómetro. Después de pasar por la muestra, la señal medida da el interferograma. La realización de una transformada de Fourier de la señal descompone ésta en todo el espectro de frecuencias de la misma, dando lugar finalmente a un espectro idéntico al de la espectrometría infrarroja convencional. Los espectrofotómetros FTIR son más baratos que los convencionales porque es más simple construir un interferómetro que un monocromador. Además, la medida de un solo espectro es mucho más rápida en esta técnica debido a que la información de todas las frecuencias se toman al mismo tiempo. Esto permite hacer múltiples lecturas de una sola muestra y obtener un promedio, lo que aumenta la sensibilidad del análisis. Debido a sus múltiples ventajas, casi todos los espectrofotómetros modernos de infrarrojo son FTIR.

El principio de la reflectancia total atenuada (ATR) se basa en el fenómeno de la reflexión total interna, y la transmisión de la luz a través de un cristal con un elevado índice de refracción. En el lado exterior del cristal se coloca un material absorbente (la muestra a analizar), de este modo la radiación IR reflejada que viaja a través del cristal se ve atenuada, y esta reducción permite registrar el espectro de absorción IR de la muestra (Figura 1.48). Para obtener medidas adecuadas mediante ATR es necesario que exista un contacto íntimo entre muestra y cristal, por lo que esta técnica se utiliza sobre todo en líquidos o en sólidos que puedan compactarse contra el cristal aplicando presión, como sería un filme polimérico⁽¹⁶⁰⁾.

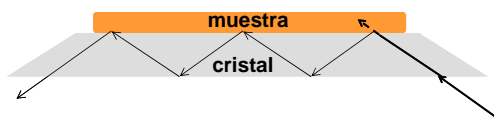


Figura 1.48.- Elemento de reflexión interna empleado en espectroscopia IR basada en el fenómeno de reflectancia total atenuada (ATR).

En los espectros de IR de todas las poliamidas presentes en este trabajo se pueden evidenciar las bandas correspondientes a las *frecuencias de vibración fundamental* de los principales grupos presentes en el polímero. De este modo, para las cuatro PAAs de la familia DDS, tal como se aprecia en la Figura 1.49, podemos distinguir las siguientes bandas:

N-Hst entre $3500\text{-}3300\text{ cm}^{-1}$.

O-Hst entre $3500\text{-}3200\text{ cm}^{-1}$, en polímeros suele ser ancha y a menudo numerosas bandas.

C_{ar}-Hst entre $3080\text{-}3030\text{ cm}^{-1}$, a menudo numerosas bandas.

C=Ost simétrica entre $1680\text{-}1670\text{ cm}^{-1}$.

C_{ar}-C_{ar} entre $1625\text{-}1575\text{ cm}^{-1}$ y entre $1525\text{-}1475\text{ cm}^{-1}$ (en esta misma zona aparece una banda débil de N-Hδ entre $1650\text{-}1590\text{ cm}^{-1}$).

R-SO₂-Rst asimétrica entre $1400\text{-}1290\text{ cm}^{-1}$ y st simétrica entre $1170\text{-}1110\text{ cm}^{-1}$.

O-Hδ en el plano de vibración, entre $1450\text{-}1200\text{ cm}^{-1}$.

C-Nst entorno a 1250 cm^{-1} .

C_{ar}-H δ en el plano de vibración, entre $1250\text{-}950\text{ cm}^{-1}$.

C-Ost entre $1260\text{-}970\text{ cm}^{-1}$.

N-H δ entre $850\text{-}700\text{ cm}^{-1}$, de intensidad media.

C_{ar}-H δ fuera del plano de vibración, entre $900\text{-}650\text{ cm}^{-1}$, más de una banda.

O-H δ fuera del plano de vibración, a $<700\text{ cm}^{-1}$, de intensidad media.

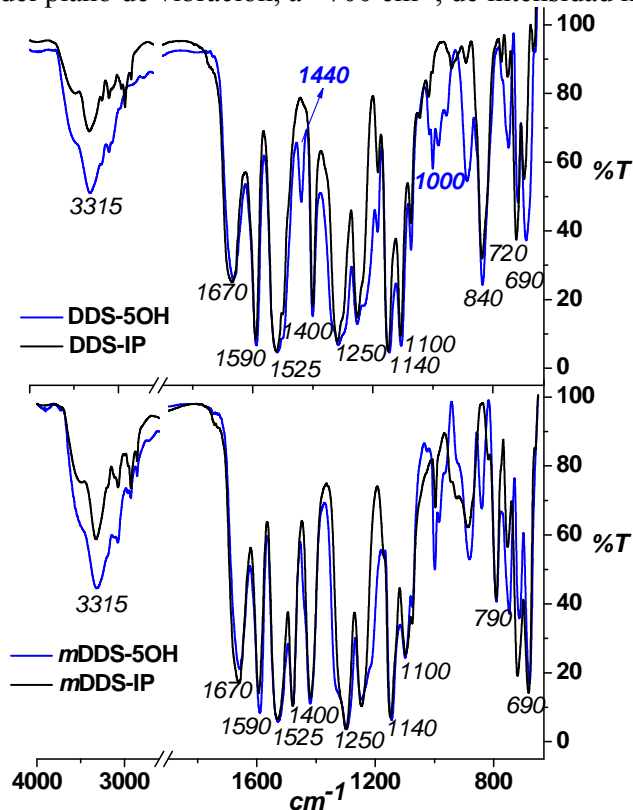


Figura 1.49.- Espectros de IR de la familia de PAAs DDS.

Las PAAs derivadas del mismo diácido (5OH o IPA), o de la misma diamina (DDS o *m*DDS), presentan prácticamente las mismas bandas, siendo imposible diferenciar las dos PAAs isómeras mediante esta técnica. Solo en los espectros de la pareja DDS-5OH/DDS-IP podríamos aventurarnos a diferenciar en el espectro de la PAA DDS-5OH dos bandas adicionales, una en torno a 1440 cm^{-1} que podría asociarse a la deformación del enlace O-H del fenol en el plano de vibración, y otra en torno a 1000 cm^{-1} que podríamos asignar a la de vibración de tensión del enlace C-O.

En la Figura 1.50 se representan los espectros de IR de la serie *meta* y *para* con y sin modificación. En la ampliación puede apreciarse para las PAAs *p*-TEG, *p*-550(100), y *p*-1000(100) (exactamente lo mismo ocurre para la serie *meta*), que además de las bandas de vibración típicas de la estructura sin modificar, aparecen otras bandas propias de la estructura modificada:

OC-H₂st entre $2880\text{-}2840\text{ cm}^{-1}$, a menudo múltiples bandas.

C-H₃ δ asimétrica y **C-H₂ δ** entre $1470\text{-}1430\text{ cm}^{-1}$.

$\text{C}_{\text{ar}}\text{-O-C}_{\text{alif}}\text{st}$ asimétrica entre $1275\text{-}1200\text{ cm}^{-1}$.

$\text{C}_{\text{ar}}\text{-O-C}_{\text{alif}}\text{st}$ simétrica entre $1075\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$, a veces múltiples bandas.

$\text{CH}_2\text{-O-CH}_2\text{st}$ asimétrica entre $1150\text{-}1085\text{ cm}^{-1}$.

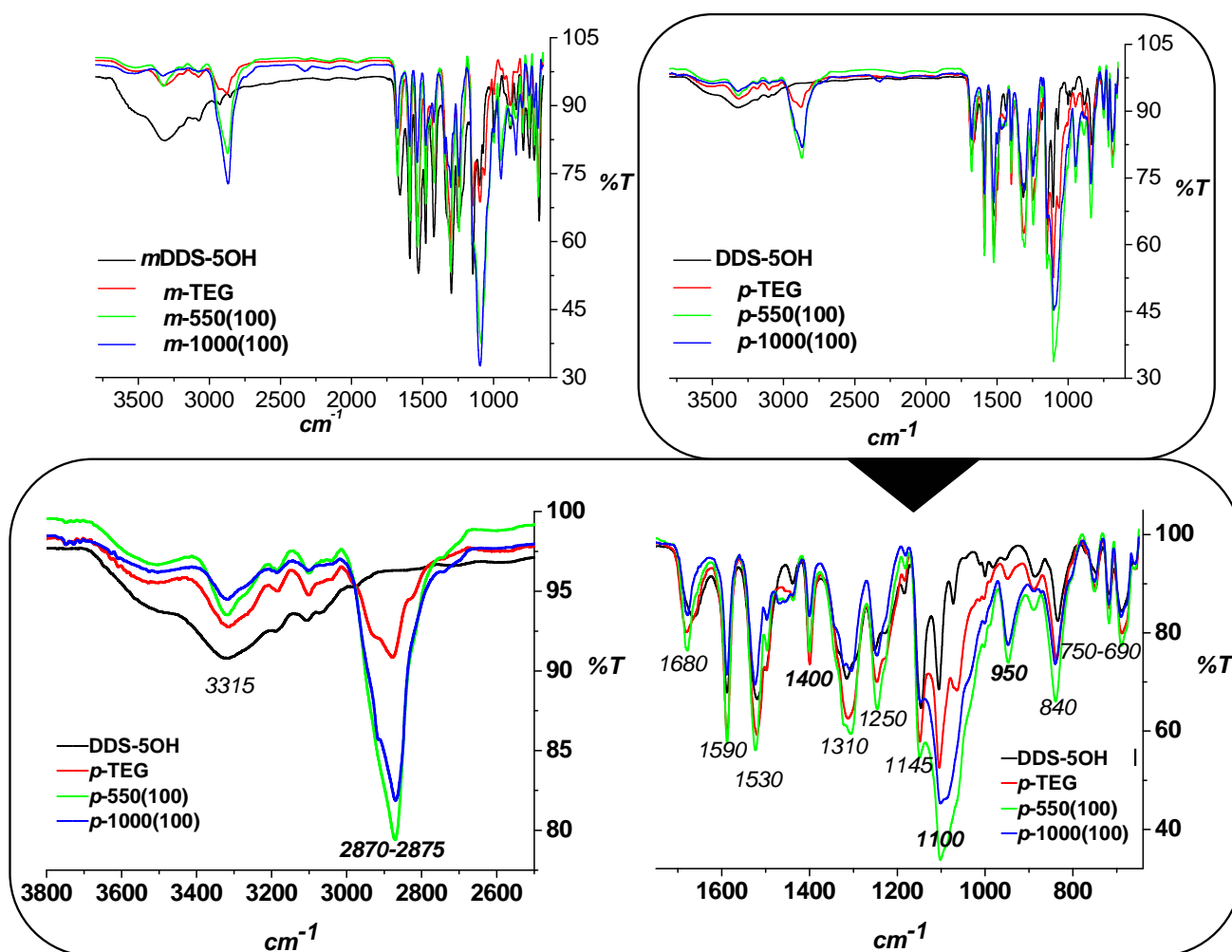


Figura 1.50.- Espectros de IR de las PAAs con mayor grado de modificación (-TEG, -550(100), y -1000(100)) en comparación con el espectro de IR de su correspondiente PAA sin modificar.

Para un mismo grado de modificación, la intensidad de las bandas de vibración derivadas de las secuencias oxietilénicas laterales debería aumentar conforme aumenta el número promedio de unidades $[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}]$. En la Figura 1.50 se aprecia claramente cómo la intensidad de la banda en torno a 2870 cm^{-1} (así como las intensidades de las bandas en torno a 1100 y 950 cm^{-1}) de la serie *meta* sigue esta tendencia: $m\text{-}1000(100) > m\text{-}550(100) > m\text{-TEG}$. Para la serie *para*, la intensidad correspondiente a esas mismas bandas en la PAA *p*-550(100) es algo mayor que en la *p*-1000(100).

En los espectros de IR también debería apreciarse cómo para el mismo número promedio de unidades $[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}]$, un mayor grado de modificación implica una mayor intensidad en las bandas correspondientes a las vibraciones propias de las secuencias

oxietilénicas incorporadas. En la Figura 1.51 puede observarse claramente este hecho: la intensidad de esas bandas sigue la tendencia $m\text{-}550(100) > m\text{-}550(50)$, así como para las PAAs $m\text{-}1000$: $m\text{-}1000(100) > m\text{-}1000(50) > m\text{-}1000(25)$. En el caso de las PAAs *para* sustituidas, la pareja $p\text{-}550(100)/p\text{-}550(50)$ presentan la misma tendencia que las *meta* ($p\text{-}550(100) > p\text{-}550(50)$), pero en el caso de las $p\text{-}1000$, la tendencia observada en cuanto a la intensidad de las bandas referidas, es la que sigue: $p\text{-}1000(100) > p\text{-}1000(50) \approx p\text{-}1000(25)$, lo que nos lleva a pensar que el grado de modificación en estas dos últimas estructuras no se ajusta tan bien al teórico.

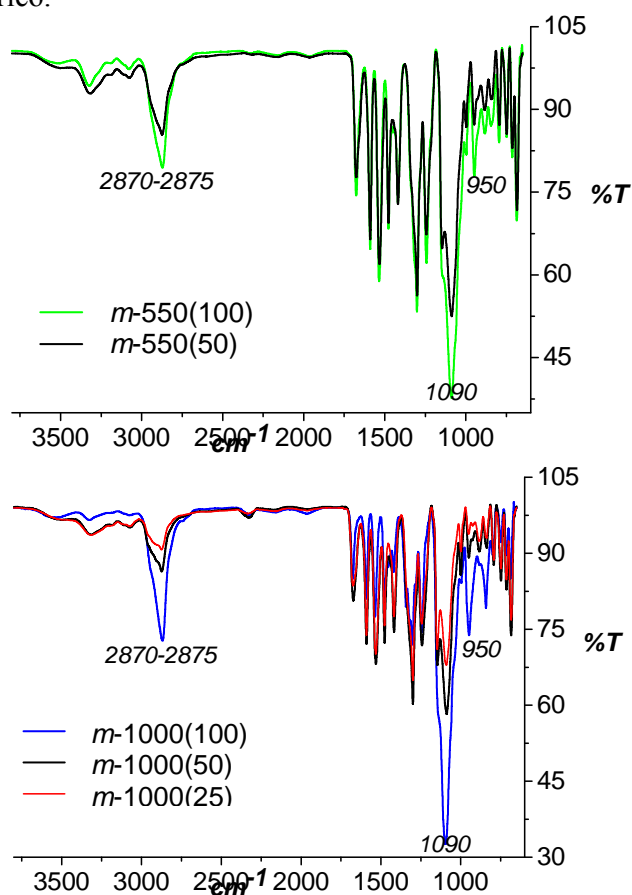


Figura 1.51.- Espectros de IR de las PAAs-DDS de la serie *meta* modificadas en diferentes grados con CIPEG-550, y con CIPEG-1000.

1.c.4.3.- RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR DE ^1H y ^{13}C (^1H -RMN y ^{13}C -RMN)

La espectroscopia de resonancia magnética nuclear (RMN) se basa en la interacción entre la materia y la radiación electromagnética en el rango de frecuencias de las ondas de radio. Tiene su origen al aplicar un potente campo magnético (H_0) a un sistema de espines nucleares (siempre que los núcleos posean momento magnético, tal es el caso de los núcleos de ^{13}C , ^1H , ^{31}P , etc.), de manera que éstos adoptan distintas orientaciones correspondientes a distintos estados de energía. Posteriormente se inducen transiciones entre estos estados

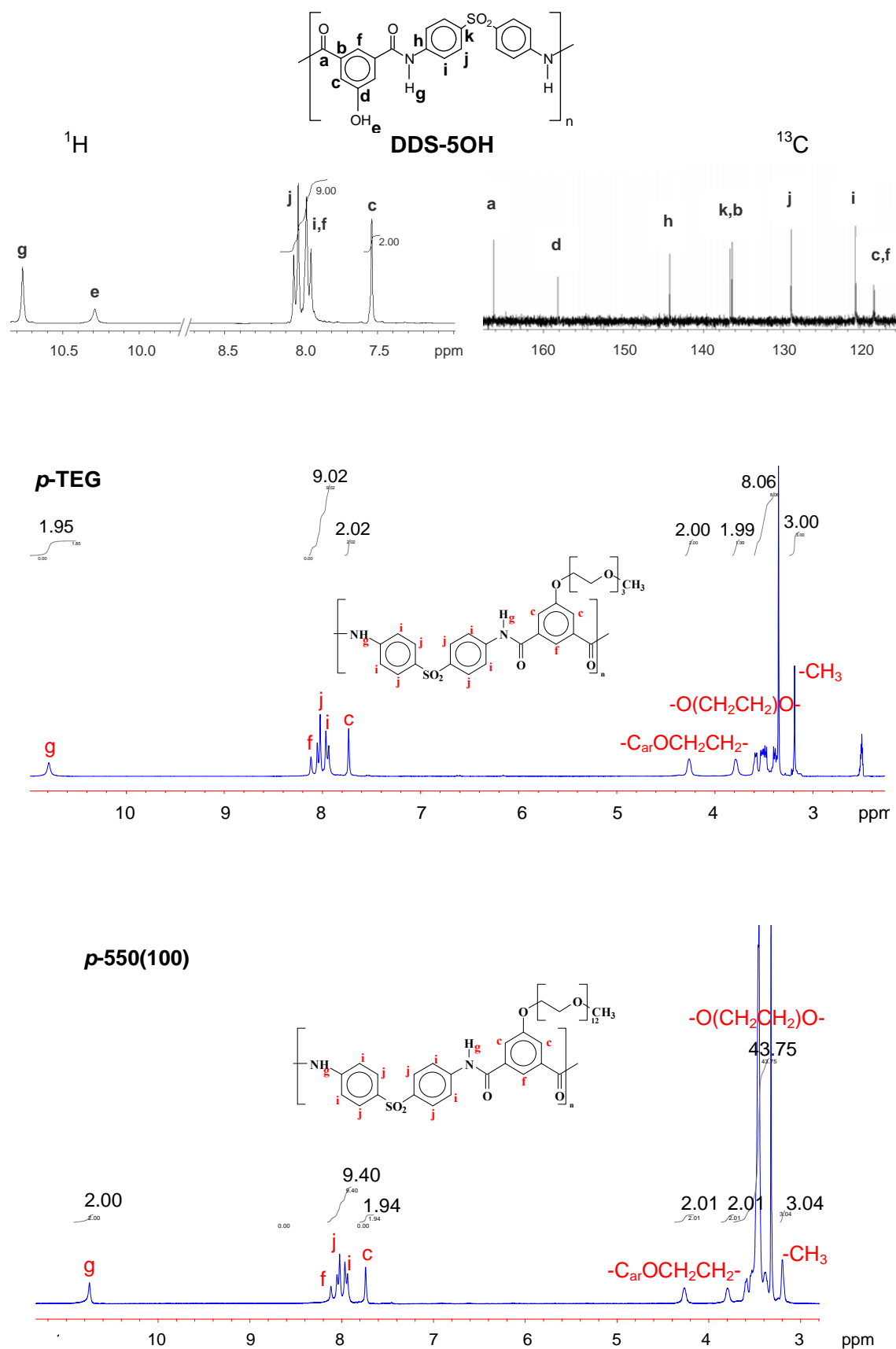
mediante la aplicación de un campo magnético variable (H_1), cuya frecuencia ha de coincidir con la separación entre los niveles energéticos generados. La importancia de esta técnica radica en que el entorno electrónico de un núcleo dado produce un apantallamiento del campo magnético aplicado, por lo que la frecuencia de resonancia (o desplazamiento químico) de un determinado núcleo, será diferente dependiendo del entorno electrónico del mismo.

La técnica de RMN constituye un importante método de caracterización de polímeros en disolución, debido principalmente a la posibilidad de obtener bandas estrechas como consecuencia de que los movimientos moleculares en disolución promedian a cero los acoplamientos dipolares, que son una de las fuentes más importantes de ensanchamiento de las bandas en RMN. Las anchuras de línea dependen de los tiempos de relajación, dominando para sólidos y líquidos viscosos el *tiempo de relajación spin-spin* de los núcleos, T_2 . Las interacciones spin-spin son muy efectivas cuando las orientaciones relativas de las moléculas cambian muy lentamente. De esta manera los spins están cerca y “estáticos”, pudiendo interaccionar el tiempo suficiente para intercambiar sus estados. La alta viscosidad de las disoluciones poliméricas hace que los movimientos sean lentos, por tanto T_2 es corto, y las líneas espectrales serán anchas. La viscosidad puede disminuirse y la movilidad aumentarse utilizando disoluciones más diluidas, o aumentando la temperatura, lo que daría lugar a líneas más estrechas.

Por otro lado, a mayor intensidad del campo magnético H_1 , mayor será el número de transiciones por unidad de tiempo entre los estados energéticos generados por H_0 , y por tanto mayor la intensidad en la señal obtenida en el espectro de RMN. Sin embargo este proceder tiene como límite la efectividad del proceso de relajación *spin-red*. Dicho proceso viene asociado a un tiempo de relajación, T_1 , que representa la vida media de un núcleo en un estado de spin sin sufrir relajación a un estado inferior de menor energía. En los sólidos y líquidos viscosos T_1 es muy largo, y por tanto, si aumentamos mucho la intensidad del campo magnético H_1 , aumenta rápidamente el número de transiciones por unidad de tiempo desde un nivel inferior a uno superior, y se puede llegar a una situación de saturación con la consiguiente disminución en la intensidad de la señal. Por tanto en los espectros de RMN de polímeros para evitar dicho fenómeno de saturación es necesario operar con tiempos de relajación altos (en torno a los 3 segundos), lo que alarga considerablemente el tiempo de experimento.

Una fuente de información que resultó de gran ayuda para la caracterización por RMN de las poliamidas fue la comparación con los espectros de RMN de los monómeros y modelos preparados con una composición que reproduce la estructura del polímero. Las señales que tienen en común quedan asignadas por comparación, siendo más fácil la identificación de las restantes señales.

En la Figura 1.52 se reproducen como ejemplo los espectros de ^1H -RMN y ^{13}C -RMN de los polímeros DDS-5OH, *p*-TEG, *p*-550(100), y *m*-1000(25):





Según las integrales en los espectros de ^1H -RMN de las distintas PAAs modificadas, los porcentajes de modificación alcanzados son los que se detallan en la Tabla 1.11.

PAA <i>para</i>	% modificación	n	PAA <i>meta</i>	% modificación	n
<i>p</i> -TEG	100	3	<i>m</i> -TEG	100	3
<i>p</i> -550(100)	100	12	<i>m</i> -550(100)	100	11
<i>p</i> -550(50)	60	12	<i>m</i> -550(50)	60	11
<i>p</i> -1000(100)	100	26	<i>m</i> -1000(100)	100	25
<i>p</i> -1000(50)	29	25	<i>m</i> -1000(50)	43	21
<i>p</i> -1000(25)	23	27	<i>m</i> -1000(25)	30	22

Para las PAAs derivadas de la diamina 2,4DPH, los espectros de ^1H -RMN corroboran la presencia de los $-\text{NH}$ libres, y los $-\text{OH}$ libres (H_f y H_j respectivamente), lo que confirma la ausencia de una posible ciclación de la estructura a polibenzoxazol, hecho

que podría ocurrir por calentamiento elevado (superior a 300 °C) de estas dos *orto*-hidroxipoliámidas en estado sólido. Preston investigó la reacción entre aminofenoles y dicloruros de ácido aromáticos, y encontró que la probabilidad de formación de un enlace amida frente a un enlace éster era aproximadamente 100 a 1⁽¹⁶¹⁾. En esta misma línea, Ogata investigó la reacción de la 3,3'-dihidroxibencidina con el cloruro de isoftaloílo, llegando a la conclusión de que en policondensación en disolución con un disolvente tipo amida se obtenía una poliámida soluble con los grupos hidroxilo libres⁽¹⁴⁹⁾. Además comprobó que la presencia de una base fuerte en el medio de reacción favorece la formación de este tipo de estructuras. En nuestro caso, para la reacción de la 2,4DPH con el cloruro de isoftaloílo o *para*-sulfonildibenzoílo mediante policondensación en disolución de DMA en presencia de piridina empleando el método de sililación *in situ*, nos encontramos en el caso descrito por Ogata, obteniendo tal como comprobamos mediante ¹H-RMN, una poliámida aromática con los grupos hidroxilo fenólicos libres. Cabe señalar que en el espectro de ¹H-RMN de la PAA 2,4DPH-IP, aparecen 4 singletes correspondientes a cuatro protones amínicos, debido a la existencia de 4 posibles configuraciones espaciales (cabeza-cabeza, cola-cola, o cabeza-cola), derivadas de la presencia de un monómero simétrico en combinación con otro asimétrico⁽¹⁶²⁾.

1.c.4.4.- VISCOSIDAD INHERENTE

Se puede realizar una medida indirecta de las dimensiones de los polímeros mediante medidas viscosimétricas. En el caso de las disoluciones en general, más que la viscosidad absoluta lo que interesa es conocer el incremento de viscosidad como consecuencia de la presencia de soluto. Se define entonces **viscosidad relativa**, η_r , ($\eta_r = \eta / \eta_0$) como el cociente entre la viscosidad de la disolución, η , y la viscosidad del disolvente puro, η_0 . La viscosidad de un líquido (η_0) o disolución (η), representa la resistencia al flujo de ese líquido o disolución a través, por ejemplo, de un capilar. Por lo tanto se determina fácilmente a partir de la medida del tiempo de flujo en viscosímetros capilares. Si el capilar es suficientemente fino, la viscosidad del líquido o de la disolución viene dada por la aproximación siguiente: $\eta = A \cdot t \rho$, donde A es una constante típica del viscosímetro, t es el tiempo total de flujo a través del capilar, y ρ es la densidad del líquido o de la disolución considerada. De esta forma, y siempre que estemos hablando de disoluciones diluidas, llegamos a la siguiente expresión para la **viscosidad relativa**: $\eta_r \approx t / t_0$.

Por otro lado, la viscosidad de una disolución diluida puede ser expresada en potencias de la concentración de soluto: $\eta = \eta_0 (1 + [\eta]c + k'[\eta]^2c^2 + \dots)$, donde $[\eta]$ representa el incremento de la viscosidad por molécula de soluto, se denomina **viscosidad intrínseca**, y su fórmula viene dada por la ecuación siguiente: $[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0 \cdot c}$.

Considerando entonces la expresión de la viscosidad de una disolución diluida en función de la $[\eta]$, y despreciando los términos superiores, la *viscosidad relativa*, $\eta_r = 1 + [\eta]c + k''[\eta]^2c^2$. Finalmente Kraemer llega a la expresión siguiente: $\frac{\ln \eta_r}{c} = [\eta] + k''[\eta]^2c$.

Teniendo en cuenta que $\eta_r \approx t / t_0$, entonces $\frac{\ln \frac{t}{t_0}}{c} = [\eta] + k''[\eta]^2c$. Definimos el primer término de la igualdad como *viscosidad inherente*, η_{inh} , de una disolución de polímero.

$$\eta_{inh} = \frac{\ln \frac{t}{t_0}}{c} = [\eta] + k''[\eta]^2c$$

donde t es el tiempo que tarda en caer por el capilar del viscosímetro un determinado volumen de disolución de polímero de concentración c , y t_0 es el tiempo que tarda en caer el mismo volumen de disolvente puro. Según esta última ecuación, la *viscosidad intrínseca* es igual a la *viscosidad inherente* extrapolando a concentración cero. Si representásemos los valores de η_{inh} para una disolución de polímero (obtenidos mediante el uso de un viscosímetro capilar), frente a distintas concentraciones de dicha disolución, y aproximásemos la función resultante a una línea recta, la ordenada en el origen correspondería al valor de la *viscosidad intrínseca*, $[\eta]$.

La *viscosidad intrínseca* está relacionada con el peso molecular por la conocida fórmula de Mark-Houwink ($[\eta] = K M^a$), siendo K y a constantes para un determinado polímero y disolvente a una temperatura determinada, y M el peso molecular promedio viscoso. Los valores de a dependen de la flexibilidad de la cadena macromolecular en un disolvente determinado, y su valor oscila aproximadamente entre 0.5 y 0.85 para sistemas normales. Si $a = 1$, el peso molecular promedio viscoso coincide con el peso molecular promedio en peso. Los polímeros conformacionalmente flexibles tienden a bajos valores de *viscosidad intrínseca* con valores cercanos a 0.6, mientras que los polímeros tipo varilla rígida, poseen valores superiores a 1 (en el caso de polímeros extremadamente rígidos y lineales los valores pueden ser muy superiores a 1).

Por tanto la viscosidad de un polímero depende tanto del peso molecular alcanzado en la polimerización, como de otros parámetros asociados al polímero y al disolvente, como lo es la disposición de las cadenas macromoleculares en disolución o la interacción polímero-disolvente. De ahí que la viscosidad no pueda ser tomada como una medida directa del peso molecular del polímero, pero para polímeros de estructura similar disueltos en el mismo disolvente bajo idénticas condiciones, se puede realizar un estudio comparativo de pesos moleculares a través de sus η_{inh} , y este es el procedimiento utilizado en este trabajo.

Los datos de η_{inh} obtenidos se recogen en la Tabla 1.12, y son los mayores de los obtenidos para cada una de las PAAs.

Tabla 1.12.- Viscosidades inherentes de las PAAs sintetizadas.

PAA	η_{inh}/dLg^{-1} A baja T	η_{inh}/dLg^{-1} A alta T	d^2	PAA	η_{inh}/dLg^{-1}	d^2
ODA-IP	2.00	0.90 1.10 (MW) ¹	NMP	DDS-5OH	0.60	DMF
ODA-5OH	-	2.30		<i>p</i> -TEG	0.49	
DDS-DS	0.82	-		<i>p</i> -550(100)	0.38	
<i>m</i> DDS-DS	0.98	-		<i>p</i> -550(50)	0.55	
2,4DPH-IP	1.07	-		<i>p</i> -1000(100)	0.87	
2,4DPH-DS	0.48	-		<i>p</i> -1000(50)	1.98	
DDS-IP	0.60	0.40		<i>p</i> -1000(25)	1.26	
DDS-5OH	-	0.72		<i>m</i>DDS-5OH	0.97	
<i>m</i> DDS-IP	1.74	0.70		<i>m</i> -TEG	1.17	
<i>m</i> DDS-5OH	-	1.20		<i>m</i> -550(100)	0.53	
¹ Bajo irradiación microondas. ² disolvente empleado para medir la η_{inh} .				<i>m</i> -550(50)	1.15	
				<i>m</i> -1000(100)	0.84	
				<i>m</i> -1000(50)	1.89	
				<i>m</i> -1000(25)	1.26	

Mediante el método optimizado de policondensación a baja temperatura conseguimos PAAs derivadas del dicloruro DSC de alto peso molecular, tal como podemos afirmar en vista de las η_{inh} obtenidas: 0.82 dL/g para DDS-DS y 0.98 dL/g para *m*DDS-DS, muy superiores a las reportadas anteriormente para estas poliamidas⁽¹⁶³⁾. En ausencia de TMSO (manteniendo el resto de condiciones expuestas en la parte experimental para este tipo de reacciones) se obtiene una PAA DDS-DS de η_{inh} 0.26 dL/g, mientras que en presencia de cloruro de trimetilsililo la η_{inh} de la poliamida asciende a 0.82 dL/g.

Se pueden discutir los valores de η_{inh} obtenidos para las distintas PAAs (Tabla 1.12), basándonos en la reactividad de los monómeros. La reacción de amidación está gobernada por la diferencia de energía entre el orbital HOMO (orbital molecular ocupado de mayor energía) de la diamina (E_{HOMO}) y el orbital LUMO (orbital molecular vacío de menor energía) del derivado de ácido (E_{LUMO}). Cuanto menor sea la diferencia energética entre estos dos orbitales moleculares, es decir, cuanto mayor sea la E_{HOMO} de la diamina y menor la E_{LUMO} del derivado de ácido, mayor reactividad entre la pareja de monómeros implicados en la reacción, y por tanto mayor probabilidad de formación del enlace amida, con la consecuente formación de cadenas de polímero de mayor longitud.

Los grupos electroaceptores unidos al anillo aromático de la **diamina aromática** originan una disminución de la densidad electrónica del nitrógeno de la amina, disminuyendo la reactividad de la misma como nucleófilo en la reacción de poliamidación. Algunas de las diaminas empleadas en este trabajo son diaminas aromáticas con un grupo sulfona unido a los anillos aromáticos (DDS, y *m*DDS), estando desactivadas cuando se comparan con una amina que se usa a efectos de comparación como es la anilina (Figura 1.53).

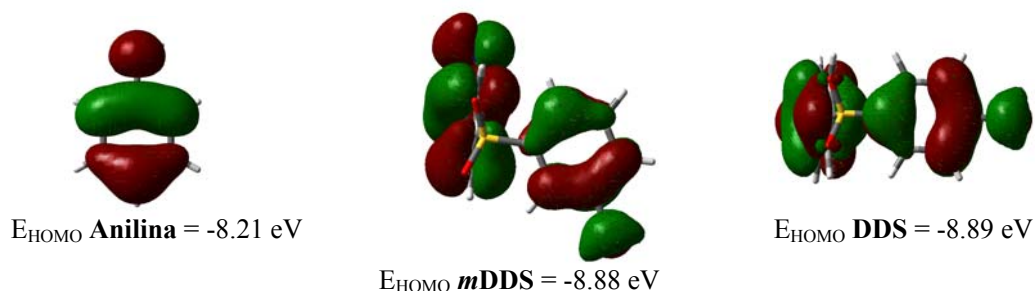


Figura 1.53.- Valores y representaciones de la densidad electrónica de los orbitales HOMO de las diaminas anilina, DDS, y *m*DDS.

La diamina ODA presenta un grupo éter entre los anillos aromáticos, y la 2,4DPH un grupo hidroxilo fenólico sobre el anillo que porta los dos grupos amino, como consecuencia y *a priori*, estas diaminas presentarán mayor nucleofilia que las diaminas DDS, y *m*DDS (Figura 1.54).

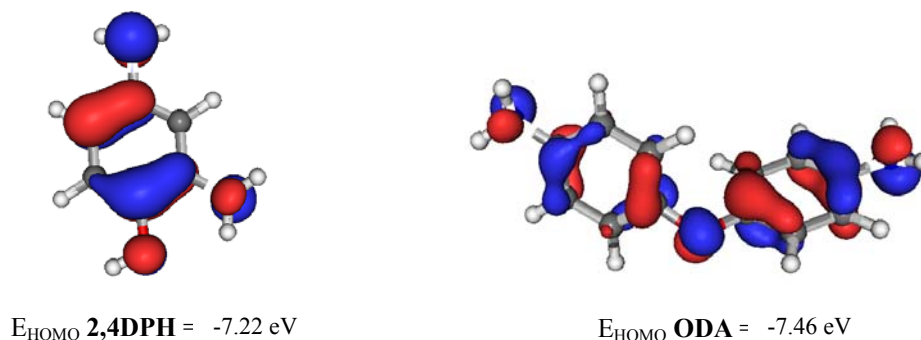


Figura 1.54.- Valores y representaciones de la densidad electrónica de los orbitales HOMO de las diaminas 2,4DPH, y ODA.

Las PAAs obtenidas a partir de estas diaminas, a igualdad de diácido o dicloruro de ácido, presentan valores de η_{inh} según la tendencia: ODA > *m*DDS > 2,4DPH > DDS. La E_{HOMO} calculada para la ODA, mayor que la calculada para las diaminas DDS y *m*DDS, corrobora el hecho de ser una diamina más nucleofílica, dando lugar a PAAs de mayor η_{inh} . Por otro lado, aunque la 2,4DPH presenta la E_{HOMO} más alta de las calculadas, las PAAs obtenidas a partir de esta diamina no muestran los valores más elevados de η_{inh} . Ello es debido a que la reacción de policondensación presenta dificultades, tal como se ha señalado, probablemente derivadas de la naturaleza trifuncional de este monómero, así como de su configuración espacial. Cabe señalar que en el caso de la DDS y *m*DDS, las diferencias entre sus E_{HOMO} son tan poco significativas que no sirven para justificar las diferencias de η_{inh} encontradas.

Atendiendo a las especies de naturaleza electrófila, los **derivados de ácido**, la reacción más favorable se da cuando éste es un cloruro, debido al bajo valor del orbital LUMO y la buena capacidad como grupo saliente del anión cloruro, de ahí que en cualquiera de las PAAs obtenidas mediante policondensación a baja y a alta temperatura,

los valores de η_{inh} siempre sean mayores en el proceso a baja temperatura donde se emplea el cloruro del ácido correspondiente.

Para completar este apartado se procedió a realizar un estudio teórico más amplio mediante el método DFT con base híbrida B3LYP/G-31G(d) de los monómeros DDS, *m*DDS, IPA, y 5OH por presentar estas especies energías de sus orbitales frontera que no permiten justificar los resultados obtenidos según los valores de η_{inh} alcanzados: *m*DDS > DDS, y 5OH > IPA. Un aspecto que no se suele considerar a la hora de efectuar un estudio teórico de las reacciones de policondensación es la comparación de la reactividad de las especies monoméricas difuncionales con la de las especies monofuncionales resultantes de la reacción entre esos monómeros y los otros monómeros. Así, en este caso, las energías de los orbitales fronteras de los diácidos se han determinado junto con la de sus productos de reacción con una molécula de anilina. En el caso de las diaminas, se ha evaluado si la monoaddición de ácido benzoico trae consigo un aumento o reducción de la reactividad del segundo grupo amina. Los datos de la energía de estos orbitales se presentan en la Tabla 1.13. Se observa que el monómero 5OH es ligeramente más reactivo que IPA, tanto el diácido como el monoácido-amida, y que la reacción de uno de los extremos trae consigo, en los dos casos, una leve disminución de la reactividad. En la misma Tabla 1.13 se recogen los valores de las energías de los orbitales moleculares frontera, E_{HOMO} , de los monómeros nucleófilos DDS y *m*DDS junto con las E_{HOMO} de los productos de monoaddición. En este caso las diferencias energéticas entre ambas especies en forma difuncional o monofuncionales tampoco sirven para justificar las diferencias de viscosidad inherente encontradas. Este estudio hasta el momento no permite justificar el hecho de sobra conocido en química orgánica de que el efecto extractor de carga del grupo sulfona es más acusado al estar en posición *para* respecto a los grupos amina.

Tabla 1.13.- Valores de energía de los orbitales moleculares frontera de los monómeros DDS, *m*DDS, IPA, y 5OH.

Compuesto	E_{HOMO}^a (eV)	E_{HOMO}^b (eV)	E_{LUMO}^a (eV)	E_{LUMO}^b (eV)
DDS	-8,89	-9,00	-	-
<i>m</i>DDS	-8,88	-8,99	-	-
IPA	-	-	-0,96	-0,87
5OH	-	-	-1,09	-0.99

^a monómero difuncional.

^b especie monofuncional resultante de la primera reacción del monómero difuncional. E_{HOMO} de la anilina posee un valor de -8,21 eV. E_{LUMO} del ácido benzoico posee un valor de -0,47 eV.

Tabla 1.14.- Viscosidades inherentes de las PAAs modificadas.

	η_{inh}/dLg^{-1} (DMF)						
	5OH	TEG	550(50)	1000(25)	1000(50)	1000(100)	550(100)
<i>para</i>	0.60	0.49	0.55	1.26	1.98	0.87	0.38
<i>meta</i>	0.97	1.17	1.15	1.26	1.89	0.84	0.53

Por último fijaremos la atención en los datos obtenidos para la familia DDS *para* y *meta* modificada. En la Tabla 1.14 se repiten sus correspondientes valores de η_{inh} . Si las modificaciones efectuadas ocasionaran idéntico grado de modificación en las dos familias, sería de esperar que todos los polímeros derivados de la *m*DDS presentaran mayor viscosidad inherente que los derivados de la *p*DDS, puesto que la PAA de la que proceden presenta mayor η_{inh} en el caso de la *meta*. En efecto, las PAAs *meta* modificadas presentan valores de η_{inh} próximos o superiores a los obtenidos para las PAAs *para* modificadas, lo que concuerda con lo esperado. Por otra parte, el disolvente empleado para medir la η_{inh} influye en el valor final de la misma: de los dos disolventes empleados para medir la η_{inh} , la NMP se muestra como mejor disolvente que la DMF (η_{inh} DDS-5OH en NMP = 0.72 dL/g, mientras que en DMF presenta 0.60 dL/g, y η_{inh} *m*DDS-5OH en NMP = 1.20 dL/g, mientras que en DMF presenta 0.97 dL/g).

Si comparamos los valores de η_{inh} para una misma familia (*para* o *meta*), en ambos casos la modificación de la PAA correspondiente con TEG, y con PEG-550 al 50 % de modificación teórica, prácticamente no modifica la η_{inh} de la PAA original. Cabía esperar este resultado teniendo en cuenta la corta longitud de las cadenas incorporadas, así como el pequeño grado de modificación alcanzado en el caso del PEG-550(50). Ahora bien, cuando se trata de cadenas más largas (PEG-1000), aunque el grado de modificación no sea muy elevado (25 y 50), en ambas familias el valor de la η_{inh} de la PAA final modificada aumenta respecto a la PAA original, y es mayor cuanto mayor es el grado de modificación.

Los únicos resultados que no siguen los criterios descritos son los obtenidos para las PAAs *p*- o *m*-550(100), y *p*- o *m*-1000(100). Estas cuatro PAAs presentan, en contra de lo esperado, un valor de η_{inh} menor respecto a las poliamidas modificadas con el mismo PEG en un grado de modificación menor, e incluso menor respecto a las PAAs originales sin modificación (con la única excepción de la *p*-1000(100) cuya η_{inh} es 0.87 dL/g, frente a los 0.60 dL/g de la DDS-5OH). Este resultado tiene que ver sin duda con el hecho de que en estos polímeros tan modificados, las propiedades en disolución vendrán gobernadas sobre todo por el PEG, que sin duda tiene un comportamiento hidrodinámico muy distinto del de una poliamida aromática.

1.c.4.5.- PESO MOLECULAR PROMEDIO MEDIANTE CROMATOGRAFIA DE EXCLUSIÓN POR TAMAÑOS (SEC)

Cualquier técnica de medida del peso molecular conduce a la obtención de valores promedio de dicho parámetro, y algunas incluso a la obtención de la distribución completa de pesos moleculares, la cual determina en gran medida las propiedades físicas, reológicas-mecánicas y térmicas del material.

Los promedios más utilizados son los denominados *peso molecular promedio en número*, \overline{M}_n , y *peso molecular promedio en peso*, \overline{M}_w , definidos como sigue:

$$\text{Peso molecular promedio en número: } \overline{M}_n = \frac{\sum N_i \cdot M_i}{\sum N_i} = \sum M_i \cdot n_i$$

$$\text{Peso molecular promedio en peso: } \overline{M}_w = \frac{\sum N_i \cdot M_i^2}{\sum N_i \cdot M_i} = \frac{\sum M_i \cdot W_i}{\sum W_i} = \sum M_i w_i$$

siendo N_i el número de moléculas con grado de polimerización i , M_i el peso molecular de las moléculas con grado de polimerización i , W_i el peso de todas las moléculas con grado de polimerización i , y n_i y w_i las correspondientes fracciones en número y peso respectivamente. El promedio en número está más influenciado por las moléculas de un determinado grado de polimerización que están presentes en mayor número, mientras que el promedio en peso está más influenciado por las de alto peso molecular.

Cuando el polímero es monodisperso \overline{M}_w coincide con \overline{M}_n , pero en la mayoría de las ocasiones el promedio en peso es superior al promedio en número. La polidispersidad de una muestra está relacionada con la anchura de la distribución total de pesos moleculares, y el cociente entre \overline{M}_w y \overline{M}_n da una buena idea de dicha anchura, a ese cociente se le denomina índice de polidispersidad, $IP = \overline{M}_w / \overline{M}_n$. Por lo general las distribuciones de pesos moleculares son del tipo gaussiano, siendo la zona de bajo peso molecular la que más se desvía del mismo. Si dicha distribución se ajusta a la distribución más probable o normal, típica de polímeros de policondensación, el IP toma el valor de 2.

En la Figura 1.55 se representa un ejemplo de una curva cromatográfica donde se observa la forma gaussiana de la misma, con una cola a bajos pesos moleculares.

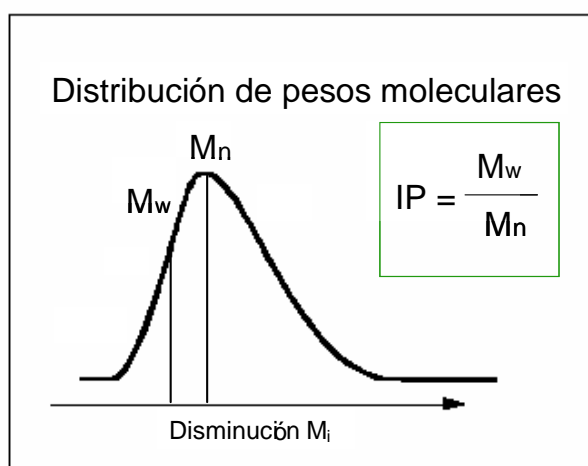


Figura 1.55.- Ejemplo de una curva de distribución de pesos moleculares obtenida por cromatografía de exclusión por tamaños, y parámetros característicos de la misma.

Un método no absoluto, pero que permite conocer tanto los dos promedios como toda la distribución de pesos moleculares que presenta el polímero analizado, es la cromatografía de exclusión por tamaños (SEC), anteriormente denominada cromatografía de permeación en gel (GPC). Ésta es la técnica empleada en este trabajo para caracterizar el peso molecular de las PAAs sintetizadas.

La técnica de separación mediante SEC es función del tamaño de las moléculas en disolución y no simplemente de su peso molecular. Consiste en hacer pasar una disolución diluida de polímero a través de una columna rellena de un gel microporoso de diferentes tamaños de poro. A medida que avanza la disolución, las moléculas de polímero pueden penetrar en los microporos del gel, de tal manera que las moléculas pequeñas tendrán acceso a una gran cantidad de poros por lo que tardarán mucho en salir de la columna, mientras que las más grandes apenas tendrán acceso a dichos poros y pasarán sencillamente entre las partículas de gel. Por lo tanto los pesos moleculares altos eluyen antes que los inferiores. Así pues, si se consigue relacionar tiempo de elución con peso molecular mediante el calibrado correspondiente, se podrán determinar pesos moleculares y distribuciones, siendo la altura del pico proporcional al número de moléculas de la misma longitud de cadena.

Se define volumen de elución de una cierta especie, V_e , como el volumen de disolvente necesario para que esta especie salga de la columna. Si V_0 es el volumen de elución debido al paso entre las partículas sin penetrar en los poros, y V_i el debido a penetrar a través de todos los poros, se cumple: $V_e = V_0 + K_d V_i$, siendo K_d el coeficiente de reparto, cuyo valor para una cierta especie oscilará entre 0 y 1. Si ninguna especie es capaz de penetrar en los poros (*exclusión total*, $K_d = 0$, $V_e = V_0$), no puede haber separación cromatográfica, como tampoco en el caso de *permeación total* ($K_d = 1$, $V_e = V_0 + V_i$), cuando todas las macromoléculas son capaces de penetrar en todos los poros. La elección de la columna es, pues, fundamental.

Esta técnica no permite determinar pesos moleculares absolutos sin los detectores adecuados, por lo que es necesario construir una curva de calibrado a partir de muestras de peso molecular conocido. Los detectores convencionales determinan la concentración del líquido eluido a partir de la medida de su índice de refracción. Si disponemos de patrones del polímero a analizar, se puede obtener una ecuación de calibrado que permita convertir los volúmenes de elución en pesos moleculares: $\log M = A - BV_e$, siendo A y B constantes para un determinado polímero, eluyente, y temperatura. Como en la mayoría de las ocasiones resulta inviable conseguir patrones del polímero problema, se recurre a un calibrado más general, válido para cualquier polímero utilizando patrones comerciales (los más habituales son de poliestireno o poliglicol). La ecuación de calibrado en este caso relaciona los volúmenes de elución con el volumen hidrodinámico de una determinada especie, V_H . Al ser posible expresar este volumen en función de la ecuación viscosimétrica ($[\eta] = K M^a$), tenemos: $\log V_H = \log([\eta] \cdot M) = \log K + (1+a)\log M$. Existe una relación directa

entre $\log V_H$ y $\log M$, que se debe mantener formalmente igual si se sustituye $\log M$ por V_e según la primera expresión a la que hacíamos referencia ($\log M = A - BV_e$). Tendremos pues: $\log V_H = A' - B'V_e$, siendo A' y B' constantes universales para cualquier polímero empleando un determinado disolvente y temperatura de trabajo.

Según esta última expresión, dos macromoléculas distintas (a una determinada concentración de disolución, en un disolvente fijo, y a una temperatura concreta) que muestran el mismo tiempo de elución para una columna concreta, presentarán idéntico V_H . Este volumen depende del grado de ovillamiento que posee la macromolécula en un determinado disolvente a una temperatura determinada, y está condicionado por las interacciones polímero-disolvente, las cuales en último término dependen de la estructura química del polímero. Mediante este último calibrado es posible conocer el V_H de una determinada especie que eluye a un tiempo de elución concreto, pero derivar de ese V_H su peso molecular en base al patrón empleado (que en la mayoría de las ocasiones presenta una estructura química diferente a la del polímero a analizar), no es riguroso, y los datos de peso molecular obtenidos a partir del cromatograma serán relativos, pudiéndose utilizar solamente de forma precisa para comparar muestras.

En la Tabla 1.15 se exponen los resultados de peso molecular promedio en número, \overline{M}_n , y promedio en peso, \overline{M}_w , así como el índice de polidispersidad, IP , de algunos de los polímeros sintetizados.

Tabla 1.15.- Pesos moleculares relativos de las PAAs sintetizadas pertenecientes a la familia DDS sin modificar.

PAA	$\overline{M}_n \times 10^{-3}$ (g/mol)	$\overline{M}_w \times 10^{-3}$ (g/mol)	$IP = \overline{M}_w / \overline{M}_n$
DDS-IP	83	109	1.3
DDS-5OH	114	149	1.3
mDDS-IP	114	172	1.5
mDDS-5OHIP	172	220	1.3

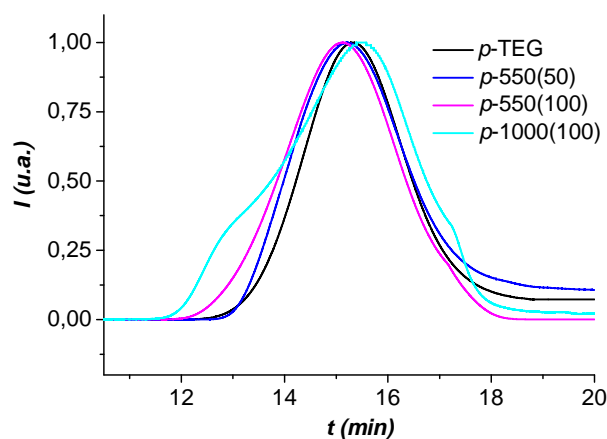
Aunque son pesos moleculares relativos, ha de aceptarse que son pesos moleculares muy altos, y se comprueba que el orden de estas cuatro PAAs sintetizadas de mayor a menor peso molecular coincide exactamente con el orden decreciente obtenido de medidas de η_{inh} para dichas poliamidas. Para estos polímeros las polidispersidades obtenidas son muy similares y de valores en torno a 1.3, inferior al valor teórico en procesos de policondensación, que es igual a 2.0. Ello es debido a que las especies de bajo peso molecular se han eliminado durante la fase de purificación de los polímeros por extracción en Soxhlet con agua y etanol. Este es un resultado positivo en lo que se refiere a los objetivos del trabajo, en el que se buscan especialmente polímeros de alto peso molecular que muestren un buen balance de propiedades como materiales.

A continuación, en la Tabla 1.16 aparecen recogidos los pesos moleculares promedio en número y en peso, así como el índice de polidispersidad, para las dos familias (*para* y *meta*) modificadas.

Tabla 1.16.- Pesos moleculares relativos de las PAAs modificadas.

PAA	$\overline{M}_n \times 10^{-3}$ (g/mol)	$\overline{M}_w \times 10^{-3}$ (g/mol)	$\overline{M}_w / \overline{M}_n$
<i>p</i> -TEG	31	73	2.3
<i>p</i> -550(100)	40	101	2.5
<i>p</i> -550(50)	34	79	2.3
<i>p</i> -1000(100)	42	129	3.1
<i>p</i> -1000(50)			
<i>p</i> -1000(25)			
<i>m</i> -TEG	28	76	2.7
<i>m</i> -550(100)	62	189	3.0
<i>m</i> -550(50)			
<i>m</i> -1000(100)	64	243	3.8
<i>m</i> -1000(50)			
<i>m</i> -1000(25)			

Los pesos moleculares promedio de las PAAs modificadas difieren notablemente de los de las PAAs DDS-5OH y *m*DDS-5OH de las que proceden. En prácticamente todos los casos, la modificación arroja valores de \overline{M}_n y \overline{M}_w bastante inferiores a los obtenidos para las PAAs sin modificar. La explicación está en que, como ya se ha señalado, esta técnica no da pesos moleculares absolutos, y al ser la estructura química de las PAAs modificadas muy diferente a la estructura química de las PAAs de las que proceden sin modificar (en cuanto a la estructura tridimensional y disposición de las cadenas macromoleculares, y en cuanto a las funcionalidades químicas que presentan), no podemos comparar los resultados de \overline{M}_n y \overline{M}_w obtenidos para las PAAs modificadas con sus precursoras sin modificar.



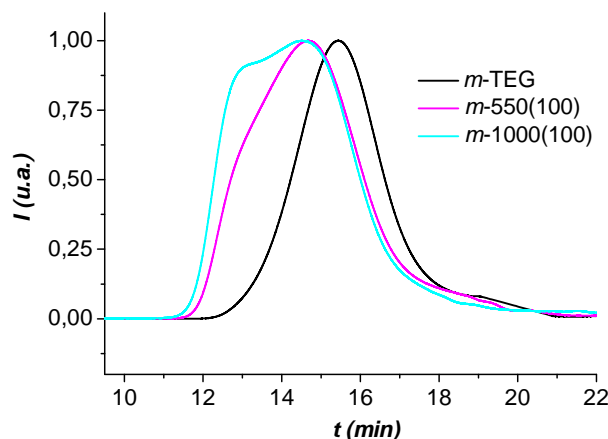


Figura 1.56.- Espectros de SEC de las dos familias de PAAs modificadas.

En ambas familias, un aumento tanto en la longitud de la cadena oxietilénica incorporada (a igual o próximo grado de modificación), como en el grado de modificación (a igual longitud de cadena), aumenta los valores de \overline{M}_n y \overline{M}_w alcanzados. Este comportamiento se puede visualizar fácilmente en la Figura 1.56, donde se representan las distintas curvas cromatográficas para las dos familias.

Los pesos moleculares promedio en número obtenidos para estas PAAs modificadas ($\overline{M}_n = 30-70 \times 10^3$ g/mol), a pesar de ser bastante inferiores, entran dentro del intervalo típico para polímeros de condensación. Asimismo cabe comentar que los índices de polidispersidad, superiores a 2 en todos los casos, aumentan conforme las PAAs modificadas presentan mayores pesos moleculares promedio, lo cual es un comportamiento lógico dada la dispersión de peso molecular de los PEGs.

Los análisis de SEC para las distintas PAAs modificadas se repitieron en distintas ocasiones tras sucesivas diálisis y procesos de purificación de los polímeros, en muchas de las cuales los espectros aparecen contaminados con colas de bajo peso molecular correspondientes a los CIPEGs residuales sin anclar. En estas ocasiones, por consiguiente, la purificación llevada a cabo parece no ser capaz de eliminar por completo los restos de CIPEGs sin anclar, probablemente por encontrarse interaccionando fuertemente con las cadenas macromoleculares de la PAA, y su presencia en las muestras justifica las colas de bajo peso molecular observadas en las curvas de SEC.

1.c.5.- Propiedades de Poliamidas

1.c.5.1.- SOLUBILIDAD

La solubilidad de un polímero depende de la concentración de la disolución, de la temperatura, del tamaño de las cadenas del polímero, así como de la distribución de tamaños que presente y del disolvente, concretamente del grado de similitud entre disolvente y soluto, que se cifra en el denominado parámetro de solubilidad. El proceso de disolución de un polímero es distinto al de sustancias monoméricas, la disolución comienza por la solvatación progresiva o hinchamiento de las cadenas macromoleculares que, eventualmente, puede conducir a su completa disolución cuando las interacciones polímero-disolvente sean mayores en promedio que las interacciones polímero-polímero.

Las poliamidas aromáticas son materiales difíciles de procesar debido a que poseen altas temperaturas de fusión muy próximas a su temperatura de descomposición. Por consiguiente, el procesado a partir de disoluciones se convierte prácticamente en la única alternativa viable para la obtención de materiales derivados de estos polímeros. Aunque en principio se prefieren disolventes muy polares, con baja temperatura de ebullición, baratos, y que no planteen problemas ecológicos, es difícil encontrar disolventes de estas características para poliamidas aromáticas de estructura rígida.

Cualquier alternativa que favorezca las interacciones de la cadena polimérica con las moléculas de disolvente (se sabe que los grupos sulfona actúan en este sentido), o que disminuya la densidad de energía cohesiva de la matriz polimérica, o que contribuya a reducir la rigidez de la cadena polimérica dotándola de mayor movilidad, estará favoreciendo la entrada de las moléculas de disolvente, y por consiguiente incrementando la solubilidad del material⁽¹⁶⁴⁾.

Las pruebas de solubilidad se llevaron a cabo en los siguientes disolventes: N,N-dimetilacetamida (DMA), N,N-dimetilformamida (DMF), N-metil-2-pirrolidinona (NMP), dimetilsulfóxido (DMSO), *m*-cresol, y cloroformo. Todas las PAAs de la familia DDS sin modificar fueron solubles a temperatura ambiente en DMA, DMF, NMP, y DMSO, parcialmente solubles en frío y completamente solubles en caliente en *m*-cresol, y no presentaron ninguna solubilidad en cloroformo y alcoholes, ni siquiera en caliente. Las PAAs no modificadas no presentan grupos laterales especialmente voluminosos ni grupos flexibilizantes en la cadena principal, pero poseen grupos capaces de formar enlaces de hidrógeno con los disolventes adecuados, lo que permite aumentar su solubilidad.

En el caso de las PAAs de la familia DDS modificadas, todas son solubles en DMA, DMF, NMP, y DMSO, e insolubles incluso en caliente en cloroformo. Ahora bien, conforme aumenta la longitud de la cadena oxietilénica incorporada, y/o a medida que

aumenta el grado de modificación, la solubilidad en estos disolventes disminuye, y es necesario rebajar la concentración del 10 % (p/v) al 7% (p/v), incluso en algunos casos aplicar algo de calor. Durante los ensayos de solubilidad en los polímeros modificados con PEG-1000 se observaron procesos de gelificación como consecuencia de algún tipo de interconectividad a través de la disolución. Se formaban microgeles que se disgregaban e hinchaban en disolución, y sólo con suficiente tiempo y algo de calefacción conseguían disolverse. La explicación a este hecho probablemente derive de la tendencia a cristalizar de estos polímeros. El efecto derivado del incremento en el contenido de PEG que, en principio, sería positivo para aumentar la solubilidad por incrementar la distancia entre cadenas, se ve superado por el efecto negativo del aumento en su capacidad de adquirir una estructura tridimensional ordenada conforme aumenta dicho contenido.

También se llevaron a cabo pruebas de solubilidad en agua de las PAAs-g-PEG. En la Tabla 1.17 se muestran los resultados obtenidos.

Tabla 1.17.- Solubilidad en agua de las PAAs modificadas.

PAA <i>para</i>	<i>p</i>-TEG	<i>p</i>-550(100)	<i>p</i>-550(50)	<i>p</i>-1000(100)	<i>p</i>-1000(50)	<i>p</i>-1000(25)
solubilidad	-	+	-	+	-	-
PAA <i>meta</i>	<i>m</i>-TEG	<i>m</i>-550(100)	<i>m</i>-550(50)	<i>m</i>-1000(100)	<i>m</i>-1000(50)	<i>m</i>-1000(25)
solubilidad	-	++	-	++	-	-

Soluble en frío (++); soluble en caliente (+); insoluble (-).

Los resultados obtenidos entran dentro de lo esperado. Sólo se solubilizan en agua los polímeros modificados al 100 % con PEG-550 y PEG-1000, que son evidentemente los que presentan mayor contenido en secuencias oxietilénicas capaces de interaccionar con las moléculas de agua. El hecho de que la solubilidad sea mayor en la serie *meta* deriva sin duda de su libertad conformacional.

Como regla general podemos decir que, a mayor número de unidades [OCH₂CH₂] presentes en el polímero, mayor es su capacidad para formar enlaces de hidrógeno con las moléculas de agua, y mayor será su solubilidad en este medio. Ahora bien, conviene matizar que en trabajos previos de nuestro grupo se comprobó que este razonamiento es correcto siempre que hablemos de secuencias oxietilénicas lo suficientemente largas. PAAs con sustituyentes laterales de 1, 2 o 3 unidades [OCH₂CH₂], no siguen esta tendencia. Cuando el número de unidades es tan pequeño, las interacciones de estos grupos con las moléculas de agua compiten con las interacciones de ellos mismos con los grupos polares de la poliamida, y el aumento o disminución en la hidrofilia del polímero no sigue una tendencia clara.

PROPIEDADES TÉRMICAS: TGA y DSC

1.c.5.2.- RESISTENCIA TÉRMICA MEDIANTE ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO (TGA)

Conocer la resistencia térmica de un polímero es de suma importancia, ya que los procesos de degradación dan lugar a un deterioro de las propiedades del material, tanto físicas (disminución de peso molecular, de propiedades mecánicas, etc.), como químicas (cambios estructurales).

La determinación de la resistencia o estabilidad térmica de los polímeros se lleva a cabo mediante el llamado análisis termogravimétrico, TGA. Dicha técnica analiza los cambios de masa de una muestra sometida a un programa de temperatura determinado. El equipo consta básicamente de una balanza de alta precisión, un horno, un termopar, un crisol donde se coloca la muestra, y un circuito que permite controlar la atmósfera. Los experimentos se llevaron a cabo en atmósfera de nitrógeno, sobre muestras de 2-6 mg y hasta 800 °C. Se observaron las siguientes variables:

Intervalo de temperatura elegido: 30-800 °C.

Velocidad de calentamiento: el método empleado en esta tesis es un método de alta resolución que implica altas velocidades de calentamiento (50 °C/min) cuando el sistema no detecta cambios de peso, mientras que la velocidad decrece gradualmente cuando se detectan pérdidas causadas por cualquier proceso degradativo. Este método permite observar la temperatura de inicio de degradación (T_{onset}) con más precisión que otros métodos, pero no permite medir con exactitud la temperatura correspondiente a un determinado porcentaje de pérdida de peso ($T_d(x\%)$) determinada según un calentamiento lineal de la muestra. La velocidad de calentamiento a la que se realiza el experimento afecta a la temperatura de degradación, y la curva de degradación se desplaza a temperaturas más altas al aumentar la velocidad de calentamiento. Tanto el método, como la velocidad de calentamiento empleada, afectan al perfil de la curva termogravimétrica y a sus parámetros asociados.

Peso de la muestra: muestras de gran tamaño (≥ 9 mg) dan lugar a desprendimientos mayores de gas, y dependiendo del flujo de gas de purga, la pérdida de peso se efectuará a mayor o menor velocidad, obteniéndose termogramas menos reproducibles.

Atmósfera, y flujo de gas de purga: Los procesos de degradación dependerán de las condiciones del experimento, pudiéndose distinguir entre *degradación térmica* si la atmósfera en la que se lleva a cabo el experimento es inerte (en estas condiciones el mecanismo por el que transcurre la degradación se debe única y exclusivamente a la energía

térmica, y depende de la presencia de impurezas, así como de la estructura del polímero), y *degradación termooxidativa* si la atmósfera es oxidante (en este caso el polímero puede descomponerse químicamente por reacción con los componentes del aire, como el oxígeno, aparte de por la energía térmica).

En polímeros de condensación el mecanismo por el que transcurre la degradación térmica en atmósfera inerte es una descomposición al azar de las cadenas macromoleculares. No es un proceso de despolimerización con rotura consecutiva de enlaces a partir de los extremos de cadena, si no que en las cadenas macromoleculares de las poliamidas los enlaces se van rompiendo en distintos puntos de la cadena de manera aleatoria. Durante esta degradación generalizada del polímero pueden darse procesos de recombinación entre macrorradicales y pequeños fragmentos, dando lugar a grandes fragmentos que no degradarán hasta su completa carbonización a temperaturas suficientemente elevadas. Un ejemplo real de un análisis TGA se muestra en la Figura 1.57.

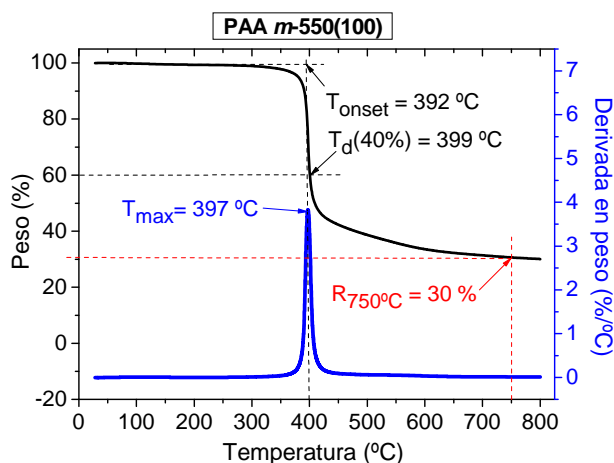


Figura 1.57.- Termograma correspondiente a la PAA *m*-550(100)) y parámetros característicos.

- **T_{onset}** : temperatura inicial de degradación. Se calcula tomando las tangentes a la curva de descomposición a la temperatura inicial, y a la temperatura del máximo de la curva diferencial.
- **$T_d(x \%)$** : es la temperatura en la que la muestra ha perdido un $x \%$ de peso respecto a su peso inicial. Los valores más empleados son T_d al 5 y al 10 % de pérdida.
- **T_{max}** : temperatura a la cual la velocidad de pérdida de peso alcanza su valor máximo, $[d\text{Peso}(\%)/dT(^{\circ}\text{C})]_{\text{máxima}}$.
- **$R_{750^{\circ}\text{C}}$** : residuo carbonado a 750 °C.

La energía de los enlaces presentes en la estructura química del polímero es el parámetro que *a priori* condiciona la resistencia térmica del mismo. La presencia de enlaces de alta energía de disociación aportará una elevada resistencia térmica al polímero, como es el caso de los enlaces sp^2 C=C conjugados en anillos aromáticos. En la Tabla 1.18 se recogen las energías de los enlaces más habituales que existen en las poliamidas de esta memoria.

De manera general el aumento de temperatura produce, en primer lugar, una pérdida de productos volátiles y de agua o gases adsorbidos en la muestra. A temperaturas superiores puede producirse la pérdida de componentes de bajo peso molecular, como impurezas, y la pérdida de agua ocluida en el interior del polímero. A temperaturas aún mayores, tiene lugar la degradación generalizada del polímero, alcanzándose su carbonización si la temperatura se eleva suficientemente y la atmósfera donde se realiza el experimento es inerte.

Tabla 1.18.- Energías de los enlaces más habituales en las PAAs de esta memoria.

Enlace	E _{enlace} (KJ/mol)	Enlace	E _{enlace} (KJ/mol)
C—H	413	N—H	391
HC—CH	280-370	O—H	467
C—N	305	C=O	799
C—O	358	S=O	465
C—S	259	C _{Ar} =C _{Ar}	662

Todas las PAAs sintetizadas en esta memoria debido a sus enlaces amida, así como a otros sustituyentes polares, absorben cantidades significativas de humedad. Como consecuencia las curvas de TGA muestran pequeñas pérdidas de peso entre 50-150 °C, producto de la desorción del agua adsorbida, y absorbida. Por consiguiente en todos los casos hubo que llevar a cabo un tratamiento térmico previo para asegurar la eliminación de la mayor parte de humedad presente en la PAA en forma de polvo. En nuestro caso, dependiendo de si el polímero porta o no cadenas oxietilénicas en su estructura, el tratamiento térmico varía. El tratamiento finalmente elegido tras un estudio por TGA pormenorizado en cada caso (ver parte experimental), sin ser demasiado agresivo para evitar posibles degradaciones de las cadenas oxietilénicas, suele ser suficiente para obtener la PAA modificada con menos de un 2.0 % de pérdida de peso asociada al agua. En las PAAs no modificadas restantes, en ningún caso se alcanza más del 2.5 % de pérdida de peso correspondiente a la humedad absorbida, y solamente en el caso de las PAAs derivadas del 2,4DPH se redujo a la mitad el tiempo de secado (de 12 horas a 6 horas) para evitar su posible ciclación a polibenzoxazol.

En la Tabla 1.19 se muestran los valores de T_{onset} , las temperaturas de los máximos de degradación obtenidos de la curva diferencial (T_{max}) y el % de residuo carbonado para las PAAs sin modificar. Se comprueba que la estabilidad de estas cuatro poliamidas es muy

similar, todas ellas empiezan a degradarse a temperaturas en torno a los 400-450 °C. Este hecho era de esperar si tenemos en cuenta que todas ellas están formadas por los mismos tipos de enlace.

Tabla 1.19.- T_{onset} , T_{max}^1 , T_{max}^2 y $R_{750^\circ\text{C}}$ de las PAAs sintetizadas sin modificar.

Polímero	T_{onset} (°C)	T_{max}^1 (°C)	T_{max}^2 (°C)	$R_{750^\circ\text{C}}$ (%) [*]
DDS-5OH	358	390	480	50
<i>m</i> DDS-5OH	350	410	505	58
DDS-IP	405	420	490	50
<i>m</i> DDS-IP	425	455	530	57
ODA-IP	407	422	-	59
ODA-5OH	381	397	513	60
2,4DPH-IP	418	446	481	42
2,4DPH-DS	476	485	-	40
DDS-DS	460	468	-	37
<i>m</i> DDS-DS	465	470	-	35

T_{max}^1 y T_{max}^2 son las temperaturas correspondientes a los máximos presentes en la curva diferencial, [dPeso(%)/dT(°C)].

*El porcentaje de residuo sólido tras calentar la muestra hasta: **750 °C** en las PAAs de la familia DDS, y hasta **850 °C** en el resto de PAAs.

En la Figura 1.58 se presentan las curvas termogravimétricas para las 4 PAAs-DDS sin modificar.

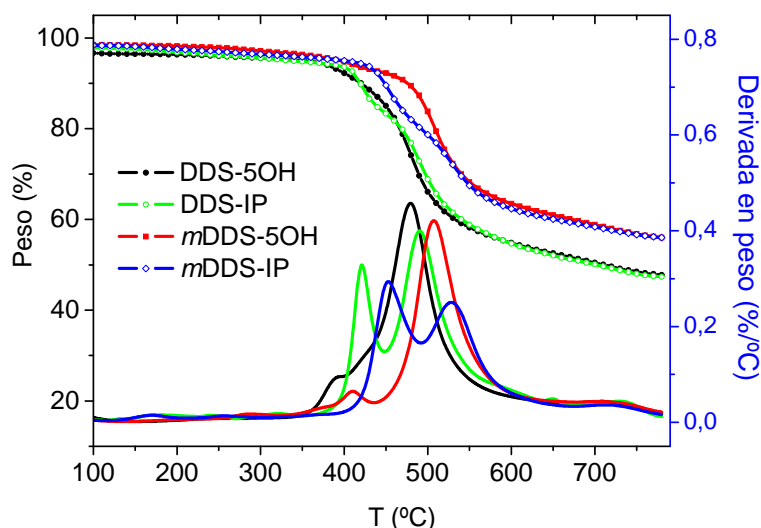


Figura 1.58.- Termogravimetrías de las PAAs de la familia DDS sin modificar.

Con objeto de entender mejor la degradación térmica de estos polímeros se realizó un estudio mediante análisis termogravimétrico acoplado a un espectrómetro de masas. De esta manera podemos obtener una información más completa y una identificación más

detallada de los gases desprendidos a lo largo del calentamiento. En las PAAs-DDS que no portan grupos OH, se observó que a la temperatura del primer escalón de pérdida de peso (a 420 °C un 15.0 % de pérdida de peso para la PAA DDS-IP, y a 455 °C un 17.8 % de pérdida de peso para la *m*DDS-IP), se produce eliminación de dos sustancias con picos a 48 y 64 uma, que se asocian a SO⁺ y SO₂⁺, respectivamente. Según el análisis de masas, así como el porcentaje de pérdida asociado, podemos afirmar que el primer escalón en las PAAs derivadas del IPA es debido a la ruptura térmica de los enlaces C—SO₂. Que sean estos enlaces y no otros los que primero se escindan en las cadenas macromoleculares de estos polímeros, entra dentro de lo esperado si observamos su energía de enlace (Tabla 1.18), de las más bajas presentes en la PAA.

En el caso de las PAAs-DDS que tiene grupos OH el inicio de la degradación se produce a temperaturas más bajas (a 390 °C un 4.3 % de pérdida de peso para la PAA DDS-5OH, y a 410 °C un 4.2 % de pérdida de peso para la *m*DDS-5OH), no se observa claramente una señal a 18 uma, pero el porcentaje de pérdida de peso hace suponer que ese primer escalón en estos polímeros corresponde a la pérdida de los grupos hidroxilo.

La mayor estabilidad térmica de los polímeros derivados de la *m*DDS respecto de los obtenidos a partir de la DDS se puede justificar atendiendo a las características electrónicas de los anillos aromáticos. Es bien conocido que la sulfonación de la anilina se efectúa cinéticamente de forma mayoritaria en las posiciones *orto* y *para* del anillo aromático, mientras que la proporción de sustitución *meta* es muy baja. No obstante, la posición termodinámicamente favorecida es esta última. Por ello, la estabilidad térmica de la posición *meta* es mayor, y se necesitará mayor energía para romper, por ejemplo, el enlace C—SO₂, como hemos encontrado experimentalmente.

El segundo escalón que presentan estas PAAs-DDS formadas a partir del ácido isoftálico, IPA, se puede atribuir a la descomposición generalizada de la cadena. Aunque la T_{\max}^2 en cada una de las parejas OH/IPA es superior en el caso de las PAAs sin OH, en los polímeros derivados del 5OH el segundo escalón presenta una T_{onset} superior a la T_{onset} del segundo escalón de los correspondientes polímeros sin OH. Una explicación a este hecho es admitir que a unos 350 °C se produce la ruptura de los enlaces C—OH, los radicales hidroxilo o fenilo resultantes pueden unirse a otros anillos aromáticos, lo que da lugar a un entrecruzamiento que aumenta la resistencia térmica de las PAAs DDS-5OH, y *m*DDS-5OH.

Con respecto a los residuos a 750 °C se puede decir que en todos los casos son elevados, en torno al 50 % en peso. Dicha proporción es coherente con la elevada densidad de anillos aromáticos en estos polímeros, y es un valor habitual en poliamidas aromáticas.

En la Tabla 1.20 se presentan los resultados obtenidos a partir de los termogramas representados en la Figura 1.59 para las 2 familias de PAAs-*g*-PEG. En la Figura 1.59, se observa que un aumento en la longitud de la cadena oxietilénica incorporada, causa una

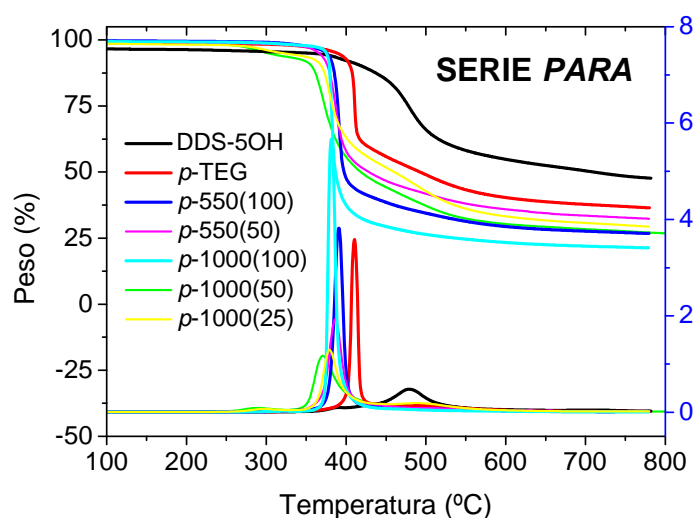
disminución considerable de la estabilidad térmica de la poliamida. Este resultado es lógico si tenemos en cuenta que los enlaces de la cadena hidrocarbonada del TEG o PEG necesitan mucha menor energía para romperse que los enlaces de la estructura aromática de la PAA de partida⁽¹⁶⁵⁾.

Tabla 1.20.- T_{onset} , T_{max} , y $R_{750^{\circ}\text{C}}$ de las PAAs modificadas.

PAA <i>para</i>	T_{onset} (°C)	T_{max} (°C)	$R_{750^{\circ}\text{C}}$ (%)	PAA <i>meta</i>	T_{onset} (°C)	T_{max} (°C)	$R_{750^{\circ}\text{C}}$ (%)
DDS-5OH	358	(1)390 (2)480	50	<i>m</i>DDS-5OH	350	(1)410 (2)505	58
<i>p</i> -TEG	406	410	37	<i>m</i> -TEG	408	415	30
<i>p</i> -550(100)	384	390	27	<i>m</i> -550(100)	392	397	30
<i>p</i> -550(50)	375	386	33	<i>m</i> -550(50)	385	396	30
<i>p</i> -1000(100)	379	382	22	<i>m</i> -1000(100)	372	375	16
<i>p</i> -1000(50)	361	371	28	<i>m</i> -1000(50)	367	384	26
<i>p</i> -1000(25)	274	379	30	<i>m</i> -1000(25)	372	389	40

Para las PAAs derivadas del PEG-550, en ambas familias las dos modificaciones efectuadas prácticamente no influyen en la estabilidad térmica de las poliamidas, en cambio para las PAAs derivadas del PEG-1000, en la serie *meta* se observa que a mayor grado de modificación, menor T_{max} de descomposición, que es la tendencia lógica por la misma razón anteriormente citada. En la serie *para* la tendencia no está definida, probablemente debido a que los porcentajes reales de modificación (ver RMN) difieren de los teóricos.

En ambas familias, el residuo carbonizado a 750 °C disminuye con la modificación (tanto con la longitud a igual grado de modificación, como con el porcentaje de modificación a igual longitud de cadena), como era de esperar.



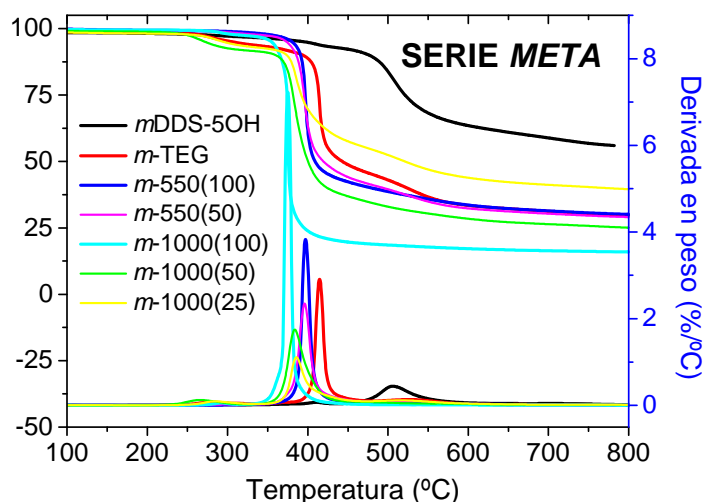


Figura 1.59.- Termogravimetrías de las dos familia de PAAs modificadas.

Resulta llamativo que las PAAs-g-PEG degradan en un solo paso, todo el polímero degrada conjuntamente. Este hecho puede ser debido a la compleja secuencia de reacciones (combinación de radicales, etc.) que tendrán lugar a medida que se van escindiendo los enlaces más débiles en las cadenas macromoleculares de las poliamidas. Además, todas las PAAs modificadas presentan una T_{onset} más elevada que la correspondiente a la poliamida de la que derivan.

1.c.5.3.- TEMPERATURA DE TRANSICIÓN VÍTREA MEDIANTE CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO (DSC)

La temperatura de transición vítrea (T_g), es una de las características más importantes de los polímeros, y está asociada a su fase amorfa. La T_g corresponde a la temperatura a la cual las cadenas poliméricas pueden experimentar movimientos segmentales generalizados. Por encima de ella las cadenas pasan fácilmente de una conformación a otra debido a la rotación alrededor de sus enlaces (el volumen libre aumenta permitiendo el movimiento coordinado de las cadenas), y a medida que la temperatura disminuye los cambios conformacionales se van haciendo más lentos hasta alcanzar una temperatura por debajo de T_g a partir de la cual los movimientos moleculares están bloqueados, permaneciendo las cadenas en una conformación fija (el volumen libre permanece constante).

En la T_g se produce una transición isofásica reversible, es decir, no se trata de una transición entre dos fases en equilibrio termodinámico (como ocurre en la fusión, por ejemplo), ya que las cadenas poliméricas de la región amorfa están desordenadas tanto a temperaturas inferiores, como a temperaturas superiores a T_g . Lo que se manifiesta en la T_g es una transición (aumento) en la movilidad o dinámica de las cadenas, pero no en el orden estructural. Posee una naturaleza cinética, es decir, depende de la velocidad de

calentamiento y/o enfriamiento empleada (en general la **T_g** observada es menor cuanto más lenta sea la velocidad de enfriamiento).

Cualquier factor que favorezca la movilidad molecular disminuirá la **T_g**, y al contrario, cualquier factor que reduzca el movimiento de los segmentos poliméricos aumentará la **T_g**. Así, el valor de **T_g** de un polímero depende de diferentes factores^(166,167), como son:

- **Rigidez estructural.** La flexibilidad inherente de la cadena principal de un polímero está condicionada por las barreras de rotación alrededor de sus enlaces. Los anillos aromáticos y las estructuras saturadas presentan elevados impedimentos estéricos a la rotación de los enlaces, restringiendo la movilidad de las cadenas y aumentando la **T_g**. La incorporación en la cadena aromática principal del polímero de bloques flexibles (secuencias oxietilénicas, por ejemplo), favorece la movilidad molecular decreciendo la **T_g**, más cuanto mayor sea la longitud de dicho bloque⁽²⁵⁾.
- **Interacciones entre cadenas.** La **T_g** aumenta con las interacciones dipolares, como la existencia de enlaces de hidrógeno inter e intracadenas. El aumento tanto en número como en módulo de fuerzas intermoleculares, aumentan la energía cohesiva del sistema, restringiendo la movilidad molecular.
- **Presencia de grupos laterales.** La presencia de grupos laterales tiende a producir aumentos de **T_g** cuanto mayor sea el impedimento estérico que provoca⁽¹⁶⁸⁾, exceptuando si estos grupos provocan separaciones importantes entre las cadenas vecinas dificultando la formación de puentes de hidrógeno u otro tipo de interacciones intercadena, en cuyo caso disminuye la **T_g**. Este último efecto se da cuando los grupos laterales son cadenas flexibles, disminuyendo la **T_g** a medida que aumenta la longitud del grupo lateral⁽¹⁶⁹⁾.
- **Peso molecular.** Los grupos terminales tienen mayor movilidad que el resto de la cadena polimérica y por tanto, para una misma estructura polimérica, polímeros de bajo peso molecular presentan mayor proporción de extremos de cadena que favorecen el movimiento molecular y disminuyen la **T_g**.
- **Grado de cristalinidad.** Con el incremento en el orden cristalino la transición vítrea se ensancha, disminuye de intensidad, y se desplaza a mayor temperatura.

Para determinar la transición vítrea de un polímero se emplean modernamente técnicas experimentales como la calorimetría diferencial de barrido (DSC). La DSC es una técnica cuantitativa que mide la capacidad calorífica de un sistema determinado cuando sufre una transición inducida por un cambio térmico. El registro consiste en la representación, en función de la temperatura, de la diferencia de energía que es necesaria suministrar a una muestra problema con respecto a una referencia (el material de referencia es inerte y está sometido al mismo programa de temperatura que la muestra problema), para que ambas se mantengan a la misma temperatura. Dicha diferencia energética equivale al calor absorbido o disipado por la muestra analizada en el transcurso de una transición. Se

obtienen máximos (o mínimos) para los diferentes cambios físicos, o químicos, cuya área es proporcional al cambio entálpico asociado a esa transición. La transición vítrea es un proceso endotérmico, y la DSC permite medir el cambio de capacidad calorífica (o de calor específico si lo referenciamos a 1 g de sustancia) que se produce cuando se alcanza la **T_g**.

En nuestro caso la **T_g** se determina en un segundo barrido, tomando como valor la temperatura correspondiente al punto medio de la diferencia de capacidad calorífica existente (**T_g** = 1/2 ΔC_p). Tal como se puede apreciar en la Figura 1.60, la forma de calcularla se basa en el trazado de las tangentes antes y después del cambio de capacidad calorífica (ΔC_p) de la muestra con la temperatura. La intercepción de la línea central (distancia promedio entre las tangentes) con la curva experimental marca la **T_g**.

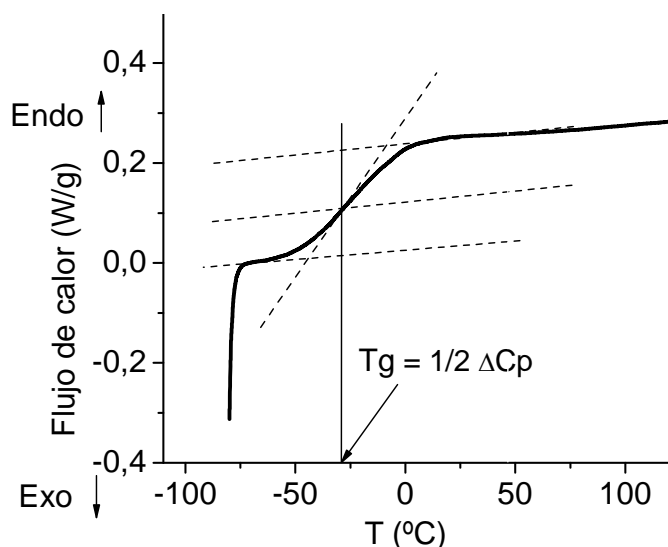


Figura 1.60.- Trazado de tangentes para determinar la **T_g** (ejemplo real de la curva calorimétrica correspondiente al segundo barrido de la PAA *p*-1000(100)).

En la Tabla 1.21 se recogen los valores de temperatura de transición vítrea de las poliamidas sin modificar, y en la Tabla 1.22 las **T_g**s de las PAAs modificadas.

Tabla 1.21.- Valores de **T_g** de las PAAs sin modificar.

Polímero	T _g (°C)	Polímero	T _g (°C)
DDS-IP	325	DDS-5OH	345
<i>m</i>DDS-IP	265	<i>m</i>DDS-5OH	286
ODA-IP	260	ODA-5OH	295
2,4DPH-IP	301	2,4DPH-DS	325
DDS-DS	353	<i>m</i> DDS-DS	283

Todos los polímeros derivados de la DDS sin modificar son aromáticos, con grupos amida y sulfona, lo que confiere a las cadenas macromoleculares una elevada rigidez, y la capacidad de interaccionar por medio de enlaces de hidrógeno y por interacciones dipolares.

De ahí que estas cuatro poliamidas sintetizadas presenten eficientes empaquetamientos, que se reflejan en elevados valores de **T_g**, comprendidos entre 260 °C y 350 °C⁽¹⁷⁰⁾.

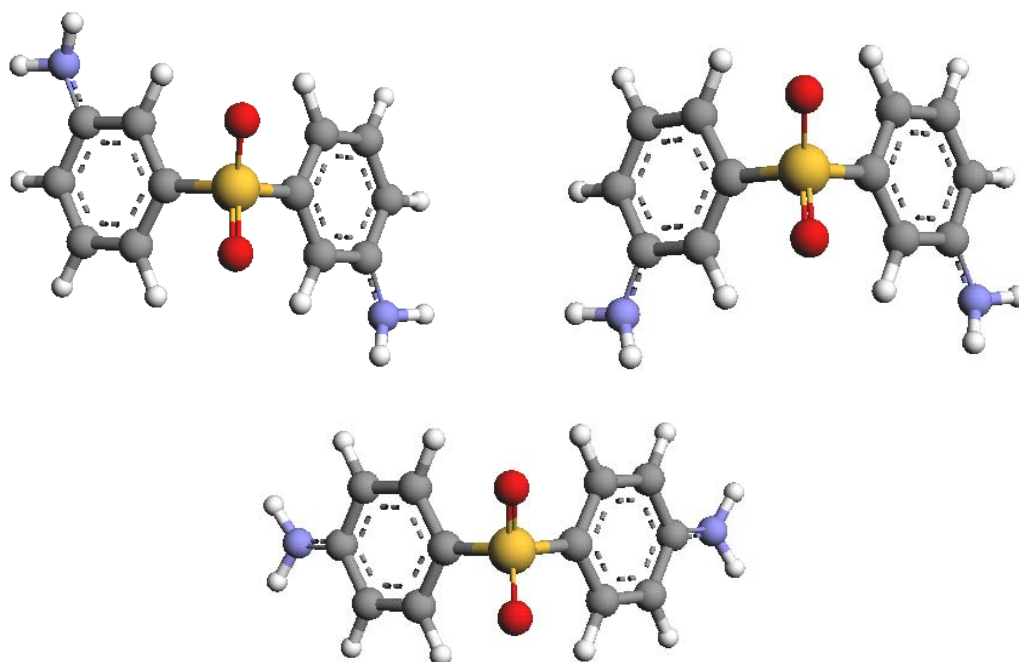


Figura 1.61.- Conformaciones principales de la diamina *m*DDS (arriba) y DDS (abajo).

En términos geométricos, la diamina DDS posee menor número de mínimos conformacionales que la diamina *m*DDS, y ésta ha de ser la razón de la mayor **T_g** de las PAAs derivadas de la DDS. En la Figura 1.61 se presentan las conformaciones principales de las dos diaminas. Se puede ver que DDS tiene una conformación principal, mientras que *m*DDS tiene dos. Este hecho hace que la regularidad de los polímeros derivados de la DDS sea mayor, mayor su capacidad de empaquetamiento molecular, y mayor su **T_g**, en aproximadamente 60 °C.

Aunque las poliamidas con DDS son las de menor viscosidad inherente y menor peso molecular promedio, este hecho no parece influir demasiado en detrimento de la **T_g**. Si el peso molecular de todos los polímeros ha alcanzado el *plateau* de propiedades, donde las variaciones de propiedad dependen solo ligeramente del peso molecular, dichas diferencias apenas influirán en los valores de **T_g**. La presencia de grupos hidroxilo polares en estas PAAs-DDS aumenta la **T_g**, resultado lógico si tenemos en cuenta que la presencia de grupos OH facilita las interacciones mediante enlaces de hidrógeno inter e intramoleculares, lo que restringe la movilidad molecular.

En la Figura 1.62 se representan las curvas calorimétricas de las dos familias de PAAs modificadas. La tendencia observada para las PAAs sin modificar, se mantiene para las PAAs-*g*-PEG: en todos los casos las poliamidas de la serie *meta* presentan valores de **T_g** menores que sus correspondientes de la serie *para*. Para ambas familias (*para* y *meta* sustituidas), se observa que, en general, un aumento en la longitud de la cadena oxietilénica

incorporada contribuye a disminuir la **T_g**. También en ambas familias un aumento en el porcentaje teórico de modificación, para el mismo PEG incorporado, trae consigo una disminución en los valores de **T_g**, como consecuencia de un mayor porcentaje de cadenas flexibles.

Tabla 1.22.- Valores de **T_g** de las PAAs-g-PEG en comparación con las PAAs sin modificar de las que proceden.

PAA <i>para</i>	T _g (°C)	PAA <i>meta</i>	T _g (°C)
DDS-5OH	345	mDDS-5OH	286
<i>p</i> -TEG	163	<i>m</i> -TEG	133
<i>p</i> -550(100)	16	<i>m</i> -550(100)	22
<i>p</i> -550(50)	93	<i>m</i> -550(50)	68
<i>p</i> -1000(100)	-30	<i>m</i> -1000(100)	-52
<i>p</i> -1000(50)	119	<i>m</i> -1000(50)	97
<i>p</i> -1000(25)	130	<i>m</i> -1000(25)	132

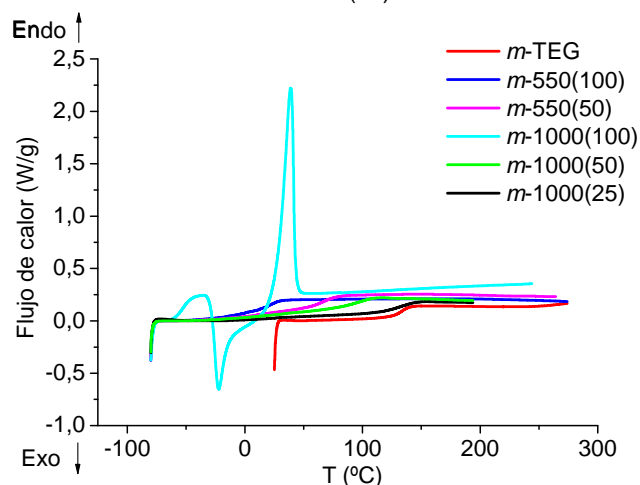
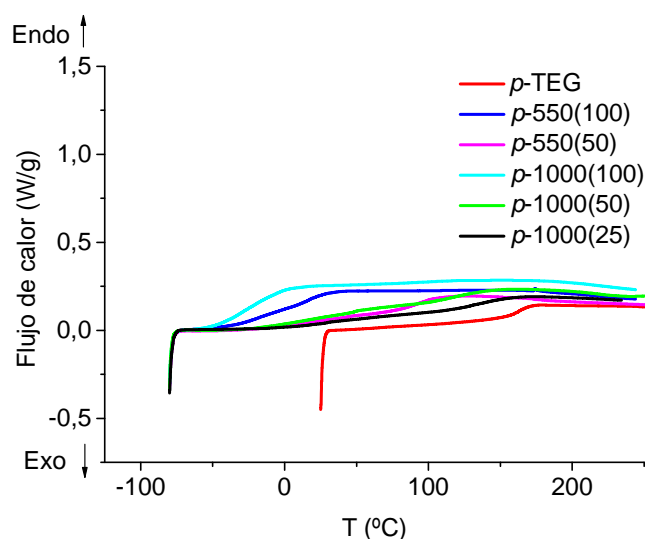


Figura 1.62.- Curvas calorimétricas de las PAAs-DDS-g-PEG (gráfica primera), y de las PAAs-mDDS-g-PEG (gráfica segunda).

Es interesante que en todos los casos aparece una única **T_g**, y en la mayoría de las ocasiones corresponde a transiciones muy anchas y de alta intensidad. Por tanto podemos considerar a las PAAs modificadas como copolímeros de injerto en los que los homopolímeros de partida son compatibles. Al no existir segregación de fases, se observa una única **T_g** comprendida entre las **T_g**s de cada uno de los homopolímeros de partida.

Hay que señalar que en los primeros barridos realizados, aparte de la transición vítrea, en todos los polímeros aparece una endoterma intensa y ancha a temperaturas comprendidas entre los 70°C y los 100°C que desaparece en el segundo barrido. La endoterma se ha asociado a la evaporación de agua residual ocluida en el polímero, debido a la enorme hidrofilia de estas PAAs. En la *p*-1000(100) y en la *m*-1000(100) se efectuaron 2 barridos consecutivos tras ese primer barrido de desorción de agua, siendo el tercer barrido final el que se representa en la Figura 1.62. En la Figura 1.63 se representan los dos últimos barridos para ambas poliamidas. En ambos casos se aprecian claramente picos de cristalización del polímero.

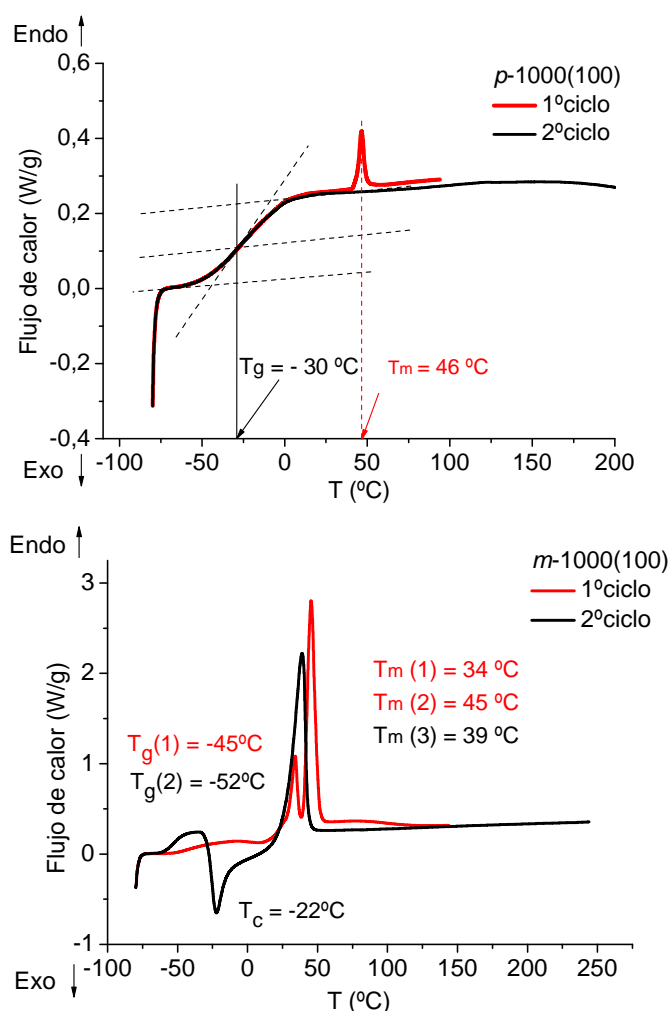


Figura 1.63.- Últimos barridos (en negro) en DSC para las PAAs *p*-1000(100), y *m*-1000(100).

En ambos diagramas de DSC (Figura 1.63), se observan diferentes transiciones que pueden tener lugar cuando los polímeros poseen capacidad para cristalizar. En el primer ciclo de ambas gráficas ambos polímeros se encuentran en un estado semicristalino, de forma que se aprecia la **T_g** correspondiente a su fase amorfa, y la **T_m** correspondiente a su fase cristalina. En la *p*-1000(100) el rápido enfriamiento posterior, y subsiguiente calentamiento, ha impedido la formación de cristales, observándose en el segundo ciclo únicamente la **T_g** del estado amorfo. En cambio para la *m*-1000(100) en el segundo ciclo, aparte de la **T_g**, se observa una exoterma de cristalización (**T_c** = -22°C) seguida de una endoterma de fusión a **T_m** = 39°C. Cabe destacar para este polímero, que en el último ciclo se observa un único pico de fusión, mientras que en el registro anterior aparecen dos endotermas: (**T_m** (1) = 34°C, y **T_m** (2) = 45°C). El orden cristalino ha variado, y debido a ello, la transición vítrea también. En este segundo ciclo la transición vítrea es más estrecha, más intensa, y se da a menor temperatura.

Es lógico que la posibilidad de cristalización se de en las PAAs sintetizadas modificadas al 100 % con PEG-1000. Aunque es una idealización gráfica, en la Figura 1.64 se representa la posibilidad de obtener estructuras ordenadas en poliisofталамidas aromáticas que incorporen en todas sus unidades isoftálicas cadenas oxietilénicas largas.

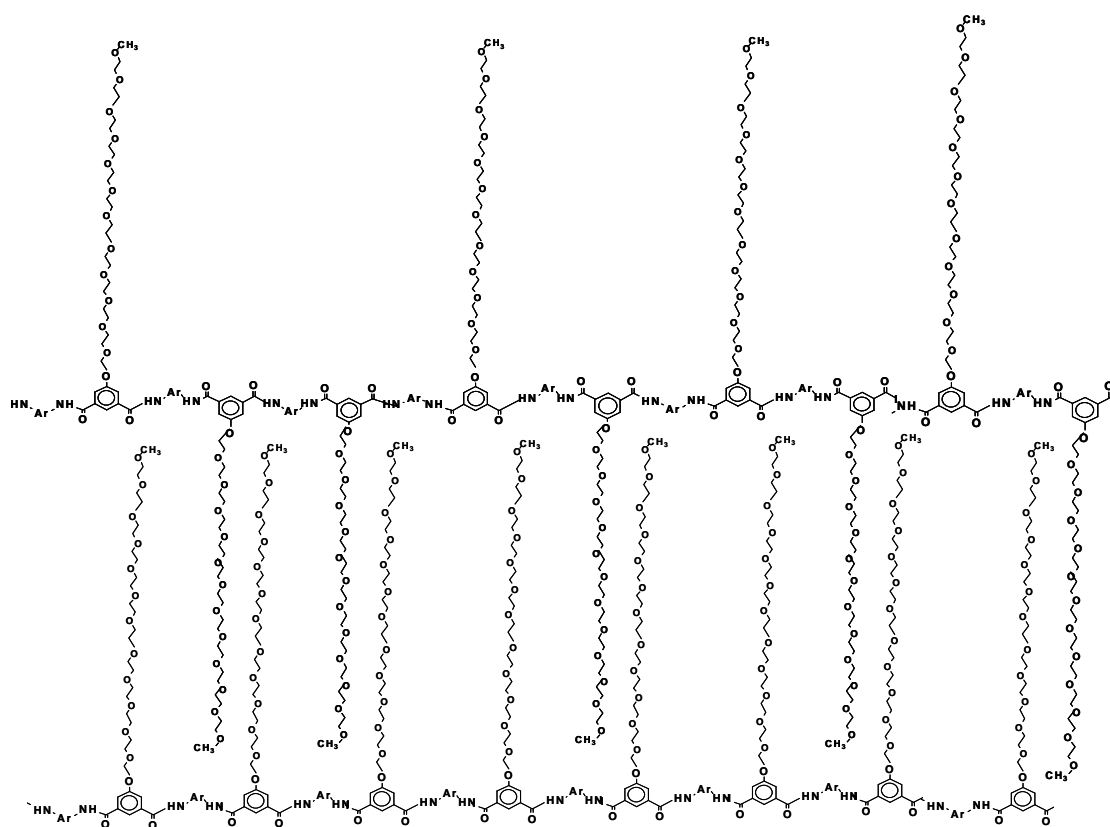


Figura 1.64.- Representación ideal de dos cadenas empaquetadas de poliisofталамida modificada con PEG-550.

1.c.5.4.- ABSORCIÓN DE AGUA EN ATMÓSFERA DE HUMEDAD CONTROLADA

Las características y prestaciones de las poliamidas dependen de forma muy importante de la absorción de agua, que disminuye la T_g por actuar como plastificante (así como la T_m si el polímero es semicristalino)⁽¹⁷¹⁾, y tiene una influencia significativa sobre las propiedades eléctricas y mecánicas del material. La acción del agua es compleja y, por ejemplo, pequeñas cantidades absorbidas producen un aumento de resistencia a la fractura, mientras que la absorción de grandes cantidades disminuye esta resistencia⁽¹⁷²⁾. La capacidad de absorción de agua de las PAAs limita las aplicaciones de estos polímeros como materiales, por ejemplo, dificulta su aplicación como aislante eléctrico, mientras que esta característica ha resultado ser muy favorable para su utilización como membranas semipermeables para purificación de agua.

La absorción de agua en sistemas poliméricos es el resultado de diferentes procesos. A nivel molecular, la absorción se ve favorecida por cualquier factor (estructural o químico) que incremente la interacción polímero-agua, y dificultada por cualquier factor que incremente las interacciones polímero-polímero. Bajo las mismas condiciones ambientales, es la composición química de las cadenas macromoleculares (la existencia de grupos funcionales polares capaces de interaccionar con las moléculas de agua), en combinación con la disposición tridimensional de dichas cadenas en el material (el orden o desorden molecular en estado sólido), lo que fundamentalmente determina la mayor o menor capacidad que presenta el polímero para absorber agua.

En cuanto a la disposición tridimensional de las cadenas poliméricas, en general, únicamente los polímeros amorfos o con gran porcentaje de dominios amorfos son capaces de absorber agua en cantidades significativas⁽¹⁷³⁾. En cuanto a la composición química, si consideramos la presencia de grupos claramente hidrófilos en las PAAs de este trabajo, como son los grupos amida, hidroxilo, sulfona, y éter (centros activos de absorción), se puede esperar que su afinidad por el agua sea elevada. Todos ellos son grupos capaces de formar enlaces de hidrógeno con las moléculas de agua (Tabla 1.23). Para tener datos teóricos de la interacción entre el grupo funcional considerado, M, y el agua, se determinó mediante modelado molecular su entalpía de hidratación, $\Delta\Delta H_{\text{Hidratación M}}$, situando dos moléculas de agua en las proximidades del grupo, de tal forma que su entalpía de solvatación o hidratación se pudiese calcular mediante la expresión:

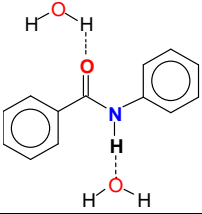
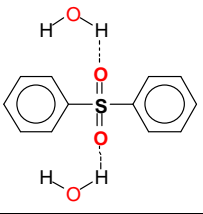
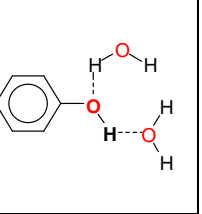
$$\Delta\Delta H_{\text{Hidratación M}} = \Delta H_{\text{M Hidratada(M+2H}_2\text{O)}} - (\Delta H_{\text{M aislada}} - 2 \cdot \Delta H_{\text{agua}})$$

donde $\Delta H_{\text{M aislada}}$ es la entalpía del grupo aislado, ΔH_{agua} es la entalpía de una molécula de agua aislada, y $\Delta H_{\text{M Hidratada(M+2H}_2\text{O)}}$ es la entalpía del grupo interaccionando con dos moléculas de agua.

Los valores encontrados para los diversos modelos se recogen en la Tabla 1.23. Puede observarse que la presencia de agua produce una estabilización de la estructura, pues

la energía de hidratación es siempre negativa. En medio acuoso el fenol puede estar disociado y absorber mucha más agua, pero lo consideramos en su forma neutra ya que su acidez no es muy elevada ($pK_{a_{\text{Fenol}}} = 9.9$, $O^-/OH \sim 1/1000$). Se comprobó que, aunque los grupos amida son claramente hidrófilos, son los grupos sulfona presentes en todas las PAAs evaluadas los que presentan mayor $\Delta\Delta H_{\text{Hidratación M}}^{(164)}$.

Tabla 1.23.- Valores de las entalpías de solvatación de los grupos presentes en las PAAs de la familia DDS.

Modelo			
$\Delta\Delta H_{\text{Hidratación M}}$ (Kcal/mol)	-11.49	-13.80	-8.05

Las entalpías de hidratación se han calculado en base a esos modelos interaccionando con dos moléculas de agua, porque el mecanismo más aceptado para la absorción de agua por los grupos amida sugiere que dos grupos amida contiguos en el espacio en regiones accesibles por el agua, forman un núcleo de absorción ocupado por un máximo de tres moléculas de agua⁽¹⁷⁵⁾ (Figura 1.65). Este mecanismo está de acuerdo con los datos calculados por diferentes autores⁽¹⁷⁶⁾, que indican una absorción de 1.5 moles de agua por mol de grupo amida, para una atmósfera de humedad relativa del 100 %.

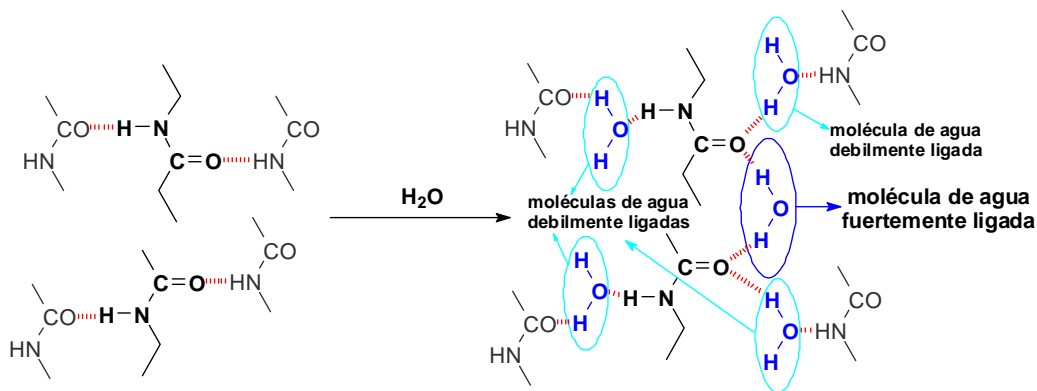


Figura 1.65.- Modelo de interacción poliamida-agua.

La ganancia en peso por absorción de agua se puede determinar a partir del polímero en forma de polvo en cámara de humedad controlada, o en forma de película densa por inmersión en agua. La elevada superficie de contacto de las muestras en polvo y la inexistencia de otros efectos, como por ejemplo el método de preparación de la muestra o la presencia de disolvente residual, hace de los ensayos con muestras en polvo los más apropiados para este tipo de estudios. En la Tabla 1.24 aparecen los porcentajes alcanzados de agua absorbida (en el equilibrio absorción-desorción), para todas las muestras en forma de polvo de la familia de PAAs derivadas de la DDS.

Tabla 1.24.- Porcentajes máximos de absorción de agua alcanzados en atmósfera de humedad controlada para las PAAs evaluadas.

PAA	%Abs _{H₂O} (<i>t</i> ₁)		PAA <i>para</i>	%Abs _{H₂O} (<i>t</i> ₂) 98 % RH	PAA <i>meta</i>	%Abs _{H₂O} (<i>t</i> ₂) 98 % RH
	65 % RH	98 % RH				
DDS-5OH	10.4	16.0	<i>p</i> -TEG	8.8	<i>m</i> -TEG	8.8
<i>m</i> DDS-5OH	5.9	12.2	<i>p</i> -550(100)	24.1	<i>m</i> -550(100)	32.1
DDS-IP	6.6	10.0	<i>p</i> -550(50)	10.2	<i>m</i> -550(50)	11.9
<i>m</i> DDS-IP	4.7	8.4	<i>p</i> 1000(100)	44.5	<i>m</i> 1000(100)	88.1
<i>t</i> ₁ = 90 h			<i>p</i> -1000(50)	11.9	<i>m</i> -1000(50)	11.7
<i>t</i> ₂ = 1100 h			<i>p</i> -1000(25)	9.8	<i>m</i> -1000(25)	10.1

Para estudiar las diferencias entre las distintas PAAs y la relación entre agua absorbida y estructura, es conveniente calcular las moléculas de agua absorbidas por unidad estructural, o en general por cualquier grupo funcional característico. En la Tabla 1.25 se recogen estos últimos valores calculados respecto al %Abs_{H₂O} al 98 % de RH, para todas las PAAs evaluadas.

Tabla 1.25.- Moléculas de agua absorbidas por unidad estructural (u.e.) de las PAAs evaluadas.

PAA	molécH ₂ O/u.e.	PAA- <i>para</i>	molécH ₂ O/u.e.	PAA- <i>meta</i>	molécH ₂ O/u.e.
DDS5OH	3.5	<i>p</i> -TEG	2.6	<i>m</i> -TEG	2.6
<i>m</i> DDS5OH	2.7	<i>p</i> -550(100)	12.5	<i>m</i> -550(100)	16.7
DDSIP	2.1	<i>p</i> -550(50)	4.1	<i>m</i> -550(50)	4.8
<i>m</i> DDSIP	1.7	<i>p</i> 1000(100)	38.4	<i>m</i> 1000(100)	76.0
		<i>p</i> -1000(50)	7.2	<i>m</i> -1000(50)	7.1
		<i>p</i> -1000(25)	4.0	<i>m</i> -1000(25)	4.2

El valor recogido en bibliografía para una poliamida de referencia, la poli(*m*-fenilenisofthalamida), al 65 % de RH, es de 1.2 moles de agua por mol de unidad estructural⁽¹⁷⁷⁾. Aunque nuestros valores se han calculado a partir de una atmósfera de humedad relativa mayor (98 % RH), los valores obtenidos son bastante superiores a los típicos para PAAs convencionales. Todas las PAAs modificadas absorben más moléculas de agua por unidad estructural que sus PAAs de origen, y estas diferencias son mayores cuanto mayor es el contenido de secuencias oxietilénicas incorporadas. Concretamente para las PAAs modificadas al 100 % con PEG-550 y PEG-1000, las diferencias encontradas son enormes, lo que indica que hay mayor número de centros activos de absorción en la unidad estructural de esas PAAs-g-PEG, y la accesibilidad a los mismos es mucho mayor que la misma para cualquiera de las demás estructuras estudiadas.

La poliamida DDS-5OH es el polímero más higroscópico de los no modificados, presentando el máximo porcentaje de agua absorbida tanto al 65% RH, como al 98 % RH (Tabla 1.24). Los derivados de *m*DDS presentan menores distancias entre cadenas (ver RX),

menor fracción de volumen libre, y por tanto menor accesibilidad a los grupos hidrofílicos por parte de las moléculas de agua. De los dos efectos mencionados que influyen en la absorción de agua: orden molecular y presencia de grupos hidrófilos, el que más peso tiene es el efecto de los grupos hidrofílicos, de ahí que la poliamida *m*DDS-5OH absorba más agua que la DDS-IP (sólo cuando la atmósfera de *RH* no es muy elevada las diferencias entre ambas PAAs son prácticamente insignificantes). La poliamida menos higroscópica es la *m*DDS-IP que no posee ninguno de los efectos que contribuyen positivamente a la mayor capacidad de absorción de agua.

Observando los valores de %Abs_{H₂O} al 98 % de *RH* (Tabla 1.24), se comprueba que si las PAAs están poco modificadas, o lo están con secuencias oxietilénicas cortas (con TEG, PEG-550(50), PEG-1000(50), o PEG-1000(25)), no absorben más agua en % en peso que las PAAs de las que proceden. El aumento de las distancias intercadena debido al volumen del grupo lateral, compite con el incremento en la movilidad molecular por ser grupos flexibles. Este doble efecto contrapuesto se ha reportado ya en bibliografía para sistemas similares⁽¹⁷⁸⁾.

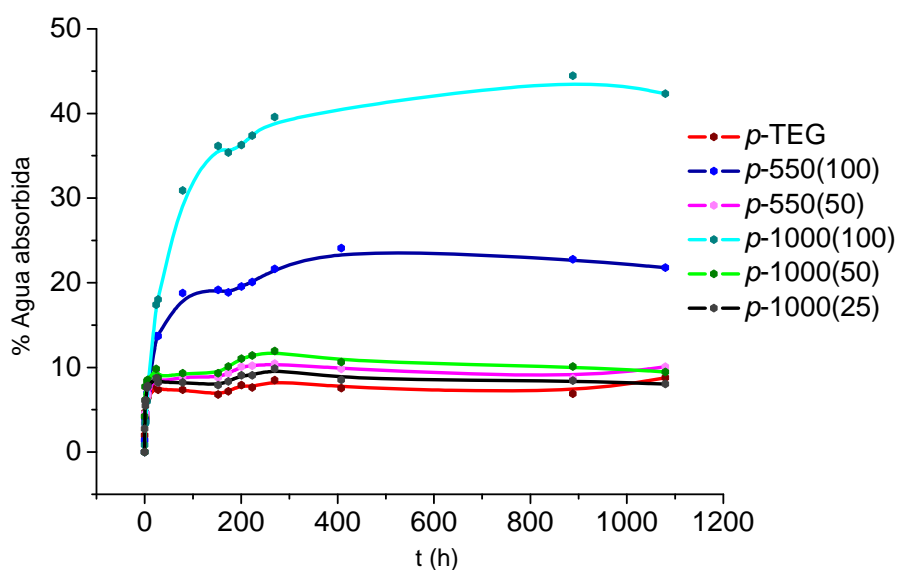
Las PAAs de la familia DDS con un contenido muy elevado de secuencias oxietilénicas (con PEG-550(100) y con PEG-1000(100)), presentan los valores de absorción de agua más altos de los obtenidos en las mismas condiciones para cualquiera de las estructuras estudiadas, debido a que el número de grupos afines al agua es muy elevado, y la temperatura a la que nos encontramos se encuentra por encima de la *T_g* del polímero.

Cabe señalar que polímeros como la *m*-1000(100), o la *p*-1000(100) muestran regiones cristalinas detectables por RX y DSC. Esto viene a confirmar que incorporando al polímero cadenas laterales de PEG suficientemente largas se puede producir cierto grado de orden tridimensional, pero la entidad de las regiones cristalinas no ha de ser muy grande porque una absorción de agua tan alta habla de dominios amorfos mayoritarios. Además en estos materiales a 25 °C nos encontramos por encima de *T_g*, y la progresiva absorción de agua contribuye a rebajar la temperatura de transición vítrea del polímero aún más conforme la matriz polimérica se va hinchando, pudiendo llegar a desaparecer las regiones cristalinas^(179, 180).

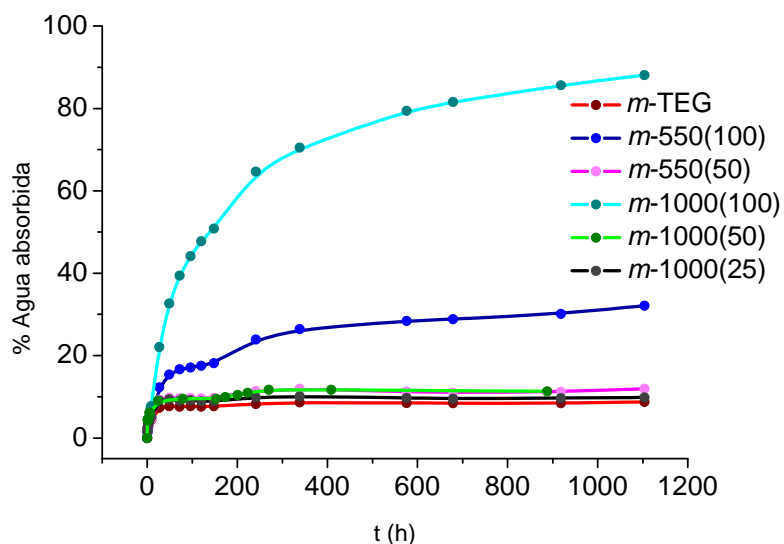
Si representamos el porcentaje en peso de agua absorbida (tal como se indicaba en la fórmula señalada en la parte experimental: % Absorción de agua (*t*) = [(*W_h*(*t*)-*W_s*)/*W_s*] x 100), frente al tiempo de absorción, obtenemos las isoterms de absorción típicas para las distintas PAAs evaluadas (Figura 1.66). De estas curvas se desprende que la absorción de agua en poliamidas es un proceso en dos etapas. Una primera etapa de absorción rápida (que se da durante un tiempo determinado, *t*_{etapa1}, para cada sistema), y una segunda etapa de absorción más lenta que llega hasta un tiempo concreto, *t*_{etapa2}, donde prácticamente se alcanza el equilibrio de absorción-desorción para cada sistema en particular.

La **primera etapa** se ajusta al modelo de difusión regido por la *Ley de Fick*: $J = -D \cdot (dC/dx)$, donde J es la velocidad de transferencia de materia ($\text{mol/m}^2\text{s}$), D , el coeficiente de difusión (en este caso, facilidad que presenta el agua para difundir por el material considerado en las condiciones establecidas), y dC/dx , es la variación de la concentración, C , del soluto (agua) a lo largo del espesor de la sección, x , del material considerado. En esta primera etapa se da un aumento progresivo en la concentración del agua a lo largo de la sección del polímero: la presencia de moléculas de agua en el polímero debilita la interacción entre cadenas macromoleculares adyacentes del mismo, lo que se traduce en un aumento del volumen libre en el material, que da lugar a una elevada velocidad de transferencia de materia hasta un límite donde todos los centros activos accesibles están ocupados por moléculas de agua. En todas las gráficas la primera etapa presenta una pendiente mucho más acusada que la segunda. Los t_{etapa1} son mayores cuanto más modificado y menor T_g presenta el polímero: por ejemplo, $t_{\text{etapa1}} = 4$ h para la PAA DDS-IP, mientras que aumenta a 20 h para la PAA p -1000(50) ($T_g = 119$ °C), y a 50 h para la PAA m -1000(50) ($T_g = 97$ °C).

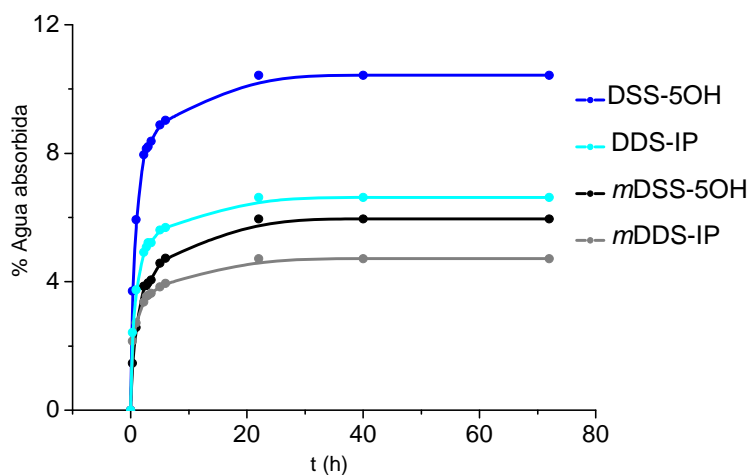
La **segunda etapa** mucho más lenta, probablemente se encuentre gobernada por desplazamientos y relajaciones segmentales que permiten la aparición de nuevos espacios en la red polimérica, lo que favorece el acceso del agua a centros activos de absorción menos accesibles inicialmente. Lo mismo que con los t_{etapa1} , los t_{etapa2} aumentan conforme aumenta el contenido de secuencias oxietilénicas en el polímero, y el material presenta menor T_g . Es decir, el equilibrio absorción-desorción se alcanza más tarde cuanto más modificada esté la PAA, y menor sea su T_g . Por ejemplo, para la PAA m DDS-5OH a partir de $t_{\text{etapa2}} = 24$ h los valores de absorción de agua permanecen prácticamente constantes, mientras que para la PAA m -1000(100) ($T_g = -52$ °C) el equilibrio absorción-desorción parece alcanzarse a las 525 h de iniciado el experimento, y para la PAA p -1000(100) ($T_g = -30$ °C) el equilibrio se alcanza a las 275 horas.



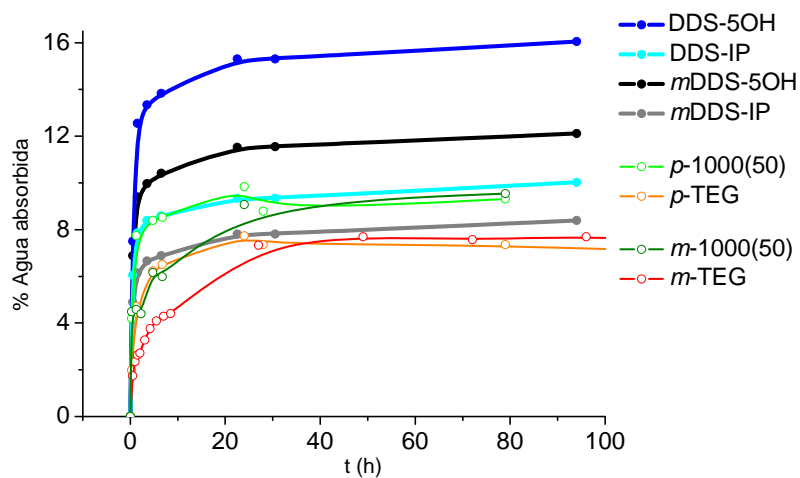
PAA's modificadas: serie *para*
98 % RH



PAAs modificadas: serie *meta*
98 % RH



PAAs sin modificar **65 % RH**



PAAs sin modificar **98 % RH**

Figura 1.66.- Isothermas de absorción de agua para las PAAs-DDS en forma de polvo.

En la gráfica correspondiente a las PAAs modificadas de la serie *para*, entre las 100 h y las 300 h (durante aproximadamente 8 días), en todos los casos se aprecian pequeñas desviaciones de la curva “ideal”. Estas desviaciones pueden ser debidas a ligeras variaciones en la temperatura del laboratorio durante esos días. La velocidad de absorción está determinada por la ecuación de Arrhenius ($K_v = Ae^{-(E_a/RT)}$), de tal manera que con el aumento de la temperatura, aumenta la velocidad de absorción. Además, el porcentaje de humedad relativa también aumenta con el incremento de la temperatura⁽¹⁸¹⁾. Se observa que todas las PAAs modificadas de la serie *para* “reaccionan” de manera similar ante esa posible variación de temperatura ambiental.

La absorción de agua en poliamidas es un proceso reversible; para comprobarlo tras las 1100 horas que duró el experimento de absorción, se extrajeron las muestras en polvo de las PAAs modificadas de la serie *meta* fuera de la cámara de humedad, rompiendo así el equilibrio absorción-desorción, y se siguió la progresiva desorción de agua mediante gravimetría a temperatura controlada (25 °C), y presión atmosférica. La Figura 1.67 representa las isotermas de absorción-desorción de tres de las PAAs evaluadas. En todos los casos los polímeros evaluados liberan de manera espontánea toda el agua absorbida en un periodo de tiempo relativamente corto.

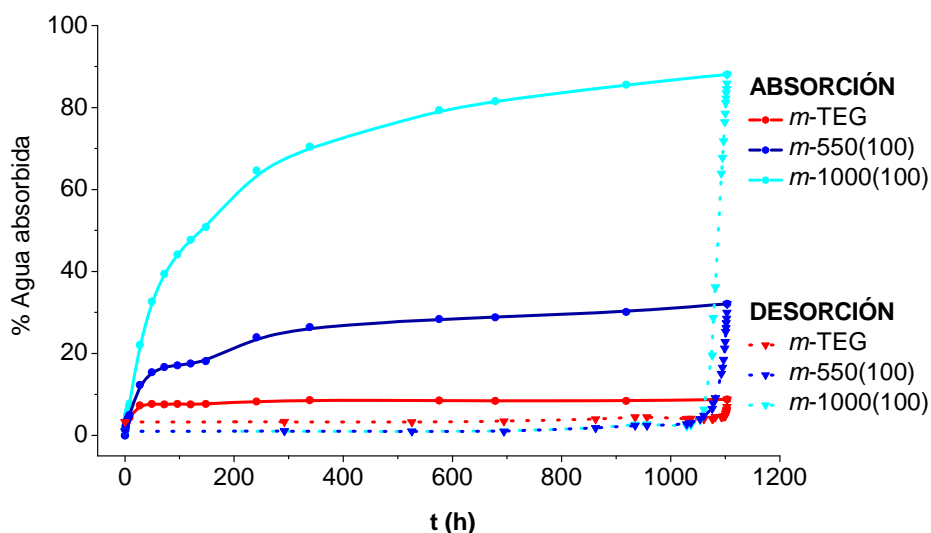


Figura 1.67.- Isotermas de absorción (al 98 % RH) y desorción (a 25 atm) correspondientes a las PAAs *m*-TEG, *m*-550(100), y *m*-1000(100).

1.c.5.5.- ORDEN MOLECULAR EN ESTADO SÓLIDO MEDIANTE DIFRACCIÓN DE RAYOS-X

El orden o desorden molecular en el que se encuentra un polímero en estado sólido a temperatura ambiente, determina en gran medida su comportamiento (resistencia, elasticidad, absorción de permeantes, etc.), y sus futuras aplicaciones como material. La difracción de rayos X se produce por la interacción de los RX con los electrones de los átomos de la muestra a analizar. Cuando los rayos X inciden sobre una muestra en donde

sus átomos están dispuestos regularmente, y considerando que la longitud de onda de los rayos X es típicamente del orden de las distancias interatómicas, se producen señales de difracción más o menos intensas en ciertas direcciones determinadas por el tipo de ordenamiento de estos átomos. Esta técnica se ha empleado con el fin de determinar si nuestras poliamidas son amorfas o semicristalinas, dado que nuestra intención era obtener polímeros completamente amorfos más solubles. Como consecuencia del gran tamaño molecular de los polímeros, las fuerzas entre sus cadenas (enlaces secundarios) juegan un papel fundamental en sus propiedades en estado sólido. Cuando la cohesión molar es pequeña, las cadenas están en estado desordenado y tienen las condiciones típicas de los polímeros en estado amorfo, mientras que cuando los valores de cohesión molar son grandes (> 5 Kcal/mol), se favorece un estado ordenado y, por tanto, la posibilidad de cristalización.

Los difractogramas se obtuvieron a partir de los polímeros en forma de polvo molido y en forma de película densa, convenientemente secos. En la Figura 1.68 se muestran los difractogramas de las PAAs sintetizadas de la familia DDS sin modificar. En todos ellos se aprecian halos amorfos característicos de los polímeros no cristalinos⁽¹⁸²⁾. Este hecho concuerda bien con los resultados obtenidos por DSC, donde no se observó ninguna señal de cristalización o fusión en el intervalo de temperaturas estudiado para estos polímeros, y está de acuerdo con la buena solubilidad mostrada por los mismos.

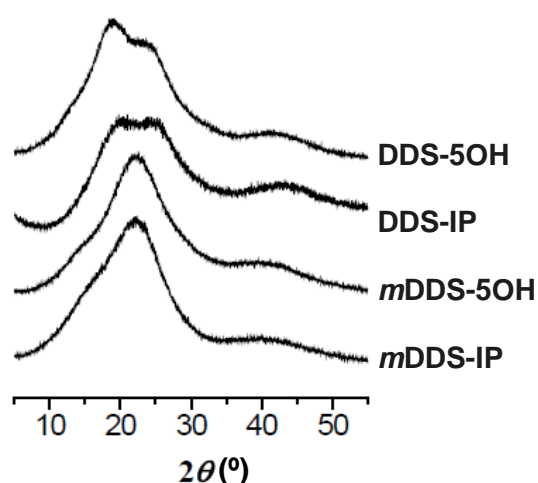


Figura 1.68.- Difractogramas de RX de las PAAs DDS sin modificar.

En la Figura 1.69 se han representado los difractogramas de las PAAs-g-PEG, en comparación con la PAA de la que proceden sin modificar. Todos los difractogramas corresponden a polímeros amorfos, excepto el de la PAA *m*-1000(100), donde se pueden distinguir picos de difracción asignables a fases cristalinas⁽¹⁸³⁾. Si en este caso se hiciese la deconvolución de las diferentes difracciones cristalinas presentes en esta muestra, así como la del halo amorfo solapado en el difractograma, se podría determinar el grado de cristalinidad para la *m*-1000(100). Este comportamiento está en completa consonancia con

la curva calorimétrica obtenida por DSC, donde se apreciaba la T_g propia de su fase amorfa, y las T_c y T_m correspondientes a sus fases cristalinas.

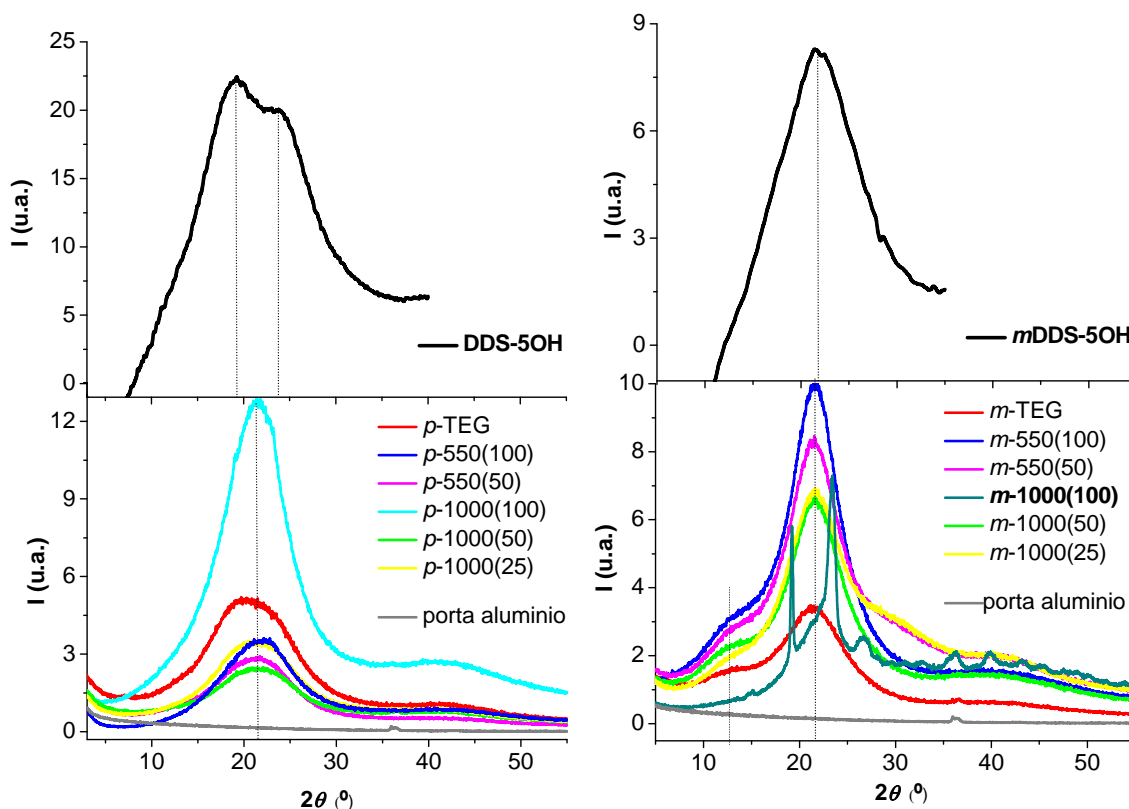


Figura 1.69.- Difractogramas de RX de las PAAs de la familia DDS modificadas (derecha: serie *para*, izquierda: serie *meta*).

El hecho de que la PAA *m*-1000(100) sea capaz de cristalizar formando una **estructura semicristalina** no sólo depende de la composición química y de la posibilidad de fuertes interacciones inter e intra cadenas, también depende de las condiciones termodinámicas y cinéticas, especialmente de los tratamientos térmicos bajo los que puede desarrollarse cristalinidad. Al comparar el difractograma de esta PAA y el correspondiente a un polietilenglicol de alto peso molecular (PEG-6000), se confirma sin lugar a dudas que las dos difracciones cristalinas presentes en el difractograma de la PAA (a $2\theta = 19^\circ$ y 23°), corresponden exactamente al polietilenglicol⁽¹⁸⁴⁾.

A partir de los máximos de los halos amorfos, o de los máximos de las diferentes difracciones, presentes en los difractogramas de las muestras y correspondientes a un valor determinado de 2θ , se pueden obtener las distancias intermoleculares promedio más probables en la estructura, d , aplicando la *ley de Bragg*: $n\lambda = 2d\sin\theta$. En la Tabla 1.26 se muestran los valores de d obtenidos, teniendo en cuenta que la longitud de onda de la radiación empleada Cu K_α es $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$.

Tabla 1.26.- Máximos de los difractogramas de las PAAs analizadas.

PAA	$2\theta_1$ (°)	$2\theta_2$ (°)	d_1 (Å)	d_2 (Å)
DDS-5OH	19.2	23.3	4.6	3.8
DDS-IP	19.9	24.5	4.5	3.6
<i>m</i> DDS-5OH	21.9	-	4.1	-
<i>m</i> DDS-IP	22.0	-	4.0	-
<i>p</i> -TEG	20.5	-	4.3	-
<i>p</i> -550(100)	22.0	-	4.0	-
<i>p</i> -550(50)	21.6	-	4.1	-
<i>p</i> -1000(100)	21.4	-	4.2	-
<i>p</i> -1000(50)	21.5	-	4.1	-
<i>p</i> -1000(25)	21.3	-	4.2	-
<i>m</i> -TEG	13.3	21.4	6.7	4.2
<i>m</i> -550(100)	13.5	21.6	6.6	4.1
<i>m</i> -550(50)	12.8	21.5	6.9	4.1
<i>m</i>-1000(100)*	19.1	23.3	4.6	3.8
<i>m</i> -1000(50)	13.5	21.6	6.6	4.1
<i>m</i> -1000(25)	13.7	21.6	6.5	4.1

*Es la única PAA cristalina, siendo los datos recogidos los correspondientes a las dos difracciones más intensas. Si bien hay otras de menor intensidad: 26.6° (3.4 Å), 36.2° (2.5 Å), 39.8° (2.3 Å).

Como puede apreciarse en la Figura 1.68, los polímeros con *m*DDS presentan únicamente un máximo en el difractograma, mientras que en las poliamidas con DDS pueden observarse dos máximos, uno más intenso, y un hombro adicional a mayor ángulo. Los datos obtenidos de las distancia promedio intercadena indican que los polímeros no modificados *p*-sustituídos presentan un espaciado derivado del primer máximo mayor que los *m*-sustituídos (entorno a 4.5 Å, frente a 4 Å). Estos resultados, junto con el hecho evidente de la mayor hidrofilia cuando las PAAs portan grupos hidroxilo, confirmarían el comportamiento observado en las medidas de absorción de agua, donde el mayor valor corresponde al polímero DDS-5OH, y el menor corresponde a la poliamida *m*DDS-IP. También justificarían la mayor facilidad de disolución de los polímeros derivados de DDS. Aunque las cuatro poliamidas son totalmente solubles en los disolventes señalados (DMA, DMF, NMP, y DMSO), las formadas a partir de la DDS se disuelven más rápidamente, lo que es acorde con distancias intercadena mayores y un mayor acceso del disolvente a la matriz polimérica. Por otra parte, las PAAs no modificadas con DDS presentan zonas más compactas (mayor Tg), con una distancia promedio entre cadenas en torno a 3.5Å, menor que la distancia promedio que presentan las poliamidas con *m*DDS.

Con respecto a las PAAs modificadas, en ningún caso de ambas series las PAAs-*g*-PEG analizadas presentan distancias intercadena mucho mayores a las de las PAAs sin modificar de las que proceden, o si aparecen (la serie *meta* presenta un hombro adicional de

baja intensidad en torno a 13.5°), no son tan preferentes como la distancia promedio a 4 Å que poseen las dos PAAs sin modificar. Este resultado justifica el hecho comprobado de que, cuando la composición química de las PAAs modificadas no presenta un número muy elevado de funciones hidrofílicas, no absorben mucha más agua que sus poliamidas precursoras DDS-5OH, y *m*DDS-5OH. Si comparamos las distancias intercadena de ambas series, las PAAs de la serie *meta* absorben más agua que sus correspondientes *p*-sustituídas, probablemente debido a la presencia en la serie *meta* de un máximo adicional a bajos ángulos. Este resultado justifica además el hecho observado de que las PAAs modificadas *m*-sustituídas presentan valores de Tg inferiores en comparación con sus correspondientes *p*-sustituídas.

Llama la atención en los difractogramas de RX obtenidos que a medida que aumenta la longitud de la cadena oxietilénica incorporada, no aumentan las distancias intercadena. Se puede explicar asumiendo que, aunque la separación entre las cadenas principales del polímero aumenta con la longitud de PEG introducido, la flexibilidad y la movilidad de las mismas también lo hace, y como consecuencia el polímero puede reordenarse hacia una estructura final compacta ^(21,22).

CAPÍTULO 2

MEMBRANAS DE POLIAMIDA AROMÁTICA

2.a.- Introducción

La ciencia de las membranas ha crecido conjuntamente con la ciencia de los polímeros durante los últimos 40 años. Actualmente las membranas poliméricas sintéticas son parte integrante del sector industrial, empleándose en numerosas aplicaciones (operaciones de separación y purificación de gases, tratamiento de aguas en la industria alimentaria y farmacéutica, purificación de aguas residuales, desalación de agua, aplicaciones en medicina, en biotecnología, en células de combustibles, etc.) debido a las buenas propiedades que éstas ofrecen: bajo coste, bajo consumo energético, eficiencia y versatilidad^(185,186). Para la fabricación de membranas, y dependiendo de la aplicación a la que vayan destinadas, existe una gran variedad de polímeros disponibles.

Una membrana se puede definir en términos muy generales como una barrera entre dos fases, que permite el transporte selectivo de algunos de los componentes de una fase a otra (Figura 2.1). La membrana permite discriminar entre dos o más tipos de solutos debido a las diferencias en tamaño, forma o estructura química de los mismos, así como debido a la relación entre las propiedades químicas y físicas de la membrana y las propiedades de las moléculas a separar. En general una membrana no es una barrera semipermeable perfecta, la capacidad de separación no es completa, existiendo un pequeño porcentaje del componente que se quiere rechazar que pasa al permeado como consecuencia de “defectos” de la membrana.

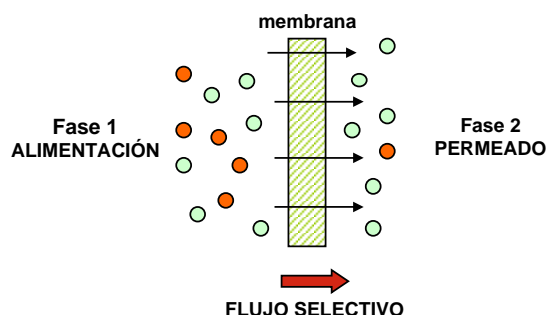


Figura 2.1.- Esquema genérico de una membrana (La **Fase 1** puede ser un líquido o una corriente gaseosa con partículas sólidas, una disolución líquida, o una mezcla gaseosa).

Las membranas poliméricas pueden clasificarse según múltiples criterios; según su estructura, según su función, o a nivel microscópico según el mecanismo de separación que tiene lugar en ellas. La clasificación más elemental atiende a su morfología o estructura interna, que determina a su vez los mecanismos de separación y los tipos de aplicación:

1) Las membranas compactas o densas no presentan poros y el mecanismo de transporte a través de ellas depende de la solubilidad y la difusividad del permeante. En este tipo de membranas el permeante debe pasar a través de la membrana interaccionando con los grupos funcionales de las cadenas macromoleculares, y abriéndose camino por los huecos a nivel molecular de la estructura.

2) Las **membranas porosas** pueden ser homogéneas, o asimétricas.

Las **membranas porosas homogéneas** son aquellas que presentan las mismas características físico-químicas en todo su espesor. Su estructura puede ser atravesada por aquellas partículas cuyo tamaño sea inferior al tamaño de poro, y partículas de tamaño similar al del poro pueden penetrar en ellos bloqueándolos (Figura 2.2, a.1). La resistencia a la transferencia de masa está determinada por el espesor total de la membrana, de forma que una disminución en el mismo se asocia con un incremento del valor de permeabilidad.

Las **membranas porosas asimétricas** se caracterizan por presentar una capa cuasi-densa muy delgada en la superficie. En estas membranas la retención ocurre sólo en la superficie, los solutos que no pueden difundir al interior de la membrana quedan retenidos en la superficie de la misma. El mecanismo de separación y transporte a través de la membrana depende de la microestructura de la capa superficial. Mediante el método llamado *inversión de fase* se consigue una finísima capa superficial con poros muy pequeños, mientras en el interior el tamaño de los poros aumenta al alejarse de la superficie. A estas membranas se las llama membranas asimétricas **integrales** (Figura 2.2, b.1). Los poros superficiales son los que ejercen la función de selección, mientras que los más grandes a medida que nos alejamos de la capa superficial permiten flujos elevados, confiriendo al mismo tiempo soporte mecánico al conjunto. Estas membranas se pueden modificar por deposición de una capa adicional sobre la superficie, resultando una membrana **compuesta**⁽¹⁸⁷⁾. Esta capa, muy delgada, actuaría a su vez de capa selectiva y se puede depositar de muchas maneras, pero en las membranas para purificación de agua se deposita por una técnica denominada *polimerización interfacial*^(188,189). En la Figura 2.2, b.2 se muestra una ilustración de este tipo de membranas compuestas, y en las Figuras 2.2, a y 2.2, b se representan los mecanismos de separación en membranas porosas homogéneas y asimétricas, respectivamente.

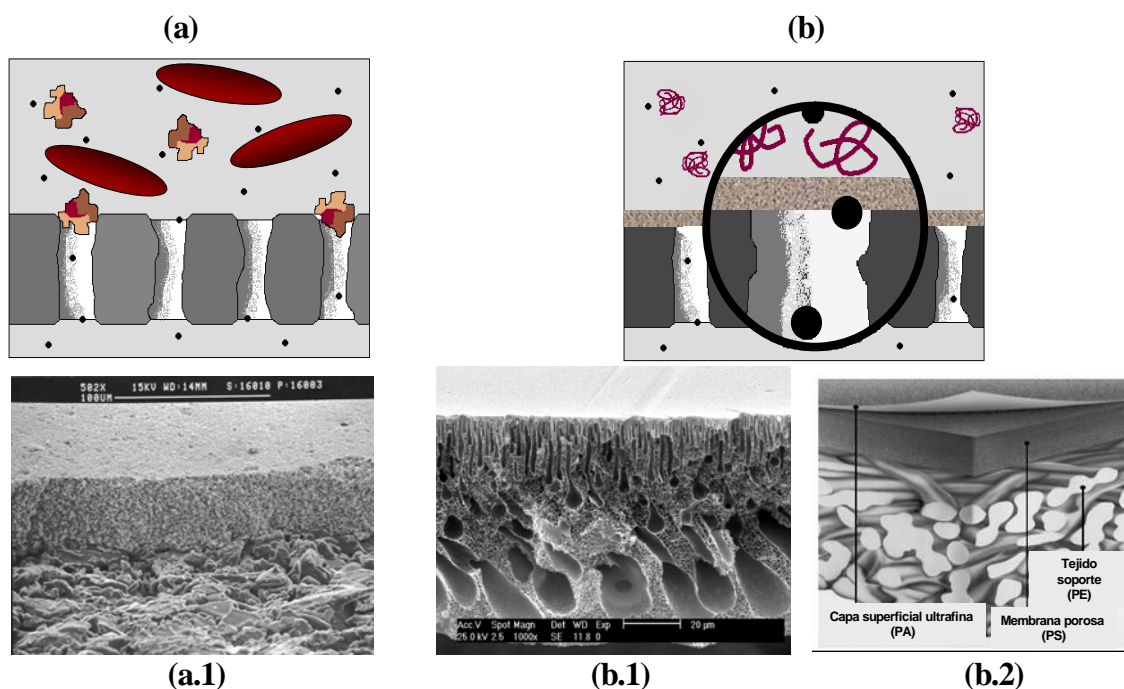


Figura 2.2.- Representación esquemática de la estructura de una membrana porosa homogénea (a), y asimétrica (b).

En ambas Figuras (2.2, a y 2.2, b) la escala está distorsionada para ilustrar el mecanismo, siendo en realidad el espesor de la membrana varias centenas de unidad mayor que el diámetro de los poros, tal como se aprecia en las micrografías de SEM (2.2, a.1 y 2.2, b.1). Asimismo, la capa superficial en la membrana asimétrica compuesta en realidad posee 0.1-0.5 μm de espesor, mientras que el soporte poroso posee menos de 100 μm . El dibujo 2.2, b.2 esquematiza una membrana compuesta, donde PA es poliamida, PS es polisulfona, y PE es poliestireno.

Resulta importante mencionar que este tipo de membranas porosas se fabrican en nuestros días mediante métodos optimizados y se emplean, con excelentes prestaciones, en operaciones de purificación de aguas. Debido a que apenas un 3 % del agua de la superficie terrestre es dulce, y de ésta solo un 0,3 % está razonablemente accesible para consumo humano, es de vital importancia la investigación y el desarrollo de operaciones de purificación y desalación de agua mediante membranas poliméricas. En este campo los procesos de microfiltración (MF), ultrafiltración (UF), nanofiltración (NF) y ósmosis inversa (OI) mediante membranas poliméricas, se están convirtiendo en parte integral del futuro del agua de consumo humano⁽¹⁹⁰⁾. Las membranas de OI son membranas asimétricas compuestas, cuyo soporte poroso es a su vez una membrana de ultrafiltración. La mayor parte de las membranas de ultra-, y nanofiltración, son membranas asimétricas integrales, y se obtienen por el ya mencionado método de *inversión de fase*. La Figura 2.3 extraída del *Review of the Desalination and Water Purification, Technology Roadmap*, National Academy Press, Washington, 2004, esquematiza los cuatro procesos a los que se ha hecho referencia, así como el intervalo de tamaños de partículas capaces de filtrar y retener.

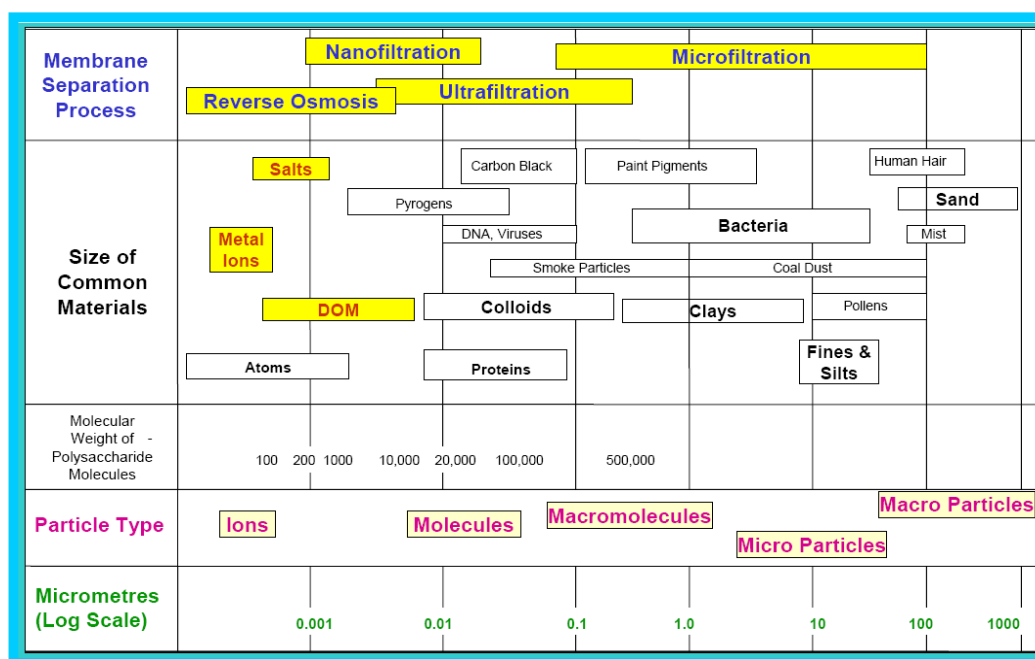


Figura 2.3.- Intervalos de uso de varios procesos de separación con membranas poliméricas.

La fuerza impulsora en estos cuatro procesos de filtración y purificación de agua por membranas (MF, UF, NF, y OI) es la presión hidráulica. Las presiones de trabajo utilizadas en ósmosis inversa son elevadas (35-70 bares), si se comparan con las necesarias para los procesos de ultrafiltración (1-12 bares), y nanofiltración (10-30 bares). Esto es debido a la elevada presión osmótica de las disoluciones de solutos de bajo peso molecular, como la presión osmótica del agua de mar (solute: NaCl) que puede ascender a 25-30 bares.

Uno de los problemas que todavía presenta esta tecnología es el ensuciamiento orgánico o *biofouling*, que hace que el flujo a través de la membrana disminuya notablemente con el tiempo. Se ha comprobado que en membranas con superficies hidrófobas se adsorben más fuertemente y se eliminan con mayor dificultad microorganismos y sustancias biológicas, como proteínas o polisacáridos. De ahí que resulte de sumo interés la búsqueda de nuevos materiales poliméricos altamente hidrofílicos, que aseguren además un alto flujo transmembrana^(18,191,192).

Dentro de los cuatro procesos mencionados, nosotros nos centramos en la **ultrafiltración**, mediante ella se pueden retener macromoléculas (10^3 - 10^6 Da), bacterias, virus, etc., y se emplea en múltiples procesos (tratamiento de efluentes, obtención de agua ultrapura, recuperación de colorantes o pinturas, etc.), entre los que destaca su más moderna aplicación como etapa de pretratamiento en las plantas desaladoras de ósmosis inversa⁽¹⁹³⁾. De esta forma las membranas de UF reducen significativamente el mantenimiento de una planta de OI, aumentando el tiempo de vida útil de sus membranas. Las membranas de UF por regla general trabajan con flujo tangencial, ya que este sistema permite trabajar con caudales más elevados y constantes mientras se produce una disminución en los efectos de deposición superficial. En la práctica, para reducir al máximo el espacio ocupado por las membranas y aumentar su resistencia a la presión de trabajo, se confinan en módulos mediante un compacto enrollamiento en espiral (Figura 2.4).

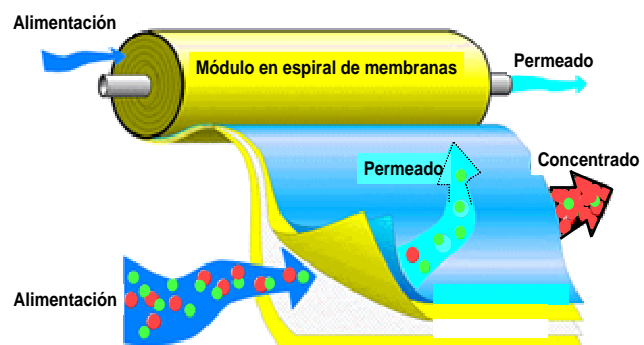


Figura 2.4.- Fotografía y esquema de un módulo en espiral de membranas con flujo tangencial.

En esta Tesis se ha abordado la síntesis de poliamidas altamente hidrofílicas con el objetivo final de evaluarlas como membranas porosas de UF. Las membranas de UF se procesan a partir de diferentes materiales, los más utilizados comercialmente son las polisulfonas, los acetatos de celulosa, y las poliamidas, cada uno de los cuales presentan sus ventajas y sus inconvenientes^(194,195,196). En los procesos de separación adquieren especial importancia, no sólo el carácter hidrofílico o hidrofóbico del polímero que forma la membrana, también la consistencia mecánica de la misma, y su estructura porosa. De ahí que la preparación de la membrana porosa mediante *inversión de fase* sea un paso decisivo a la hora de obtener estructuras porosas adecuadas para UF, y dentro de la preparación, la concentración de la disolución (limitada por la viscosidad o peso molecular de la poliamida sintetizada), influye decisivamente en el espesor y estructura porosa final.

Las etapas seguidas en esta última parte del trabajo han sido: **a)** preparación de membranas densas para evaluar la absorción de agua de estos polímeros mediante métodos gravimétricos y medidas de ángulos de contacto; **b)** preparación de membranas porosas asimétricas por *inversión de fase vía húmeda*; y **c)** medida de los parámetros de flujo de dichas membranas porosas en una célula de UF.

2.b.- Experimental

2.b.1.- Membranas densas de Poliamida

La preparación de películas densas se llevó a cabo mediante un procedimiento denominado *casting*, que consiste en la disolución del polímero y posterior evaporación del disolvente sobre placas de vidrio, previamente equilibradas sobre una placa calefactora. En la Tabla 2.1 se recogen las concentraciones finalmente elegidas en % en peso, así como el disolvente seleccionado para cada uno de los polímeros a analizar. En todos los casos los espesores finales de las películas densas (40-60 μm), resultaron apropiados para el resto de análisis a realizar.

Tabla 2.1.- Disolventes y concentración de la disolución empleada para preparar películas densas de las PAAs sintetizadas.

PAA	disolvente	C (% p/p)	PAA	disolvente	C (% p/p)
DDS-IP	DMA	8	<i>p</i> -TEG	DMF	12
DDS-5OH			<i>p</i> -550(100)		19
<i>m</i> DDS-IP			<i>p</i> -550(50)		12
<i>m</i> DDS-5OH			<i>p</i> -1000(100)	-	-
ODA-IP	DMA	10	<i>p</i> -1000(50)	DMF	6
ODA-5OH	DMF		<i>p</i> -1000(25)		9
DDS-DS	DMSO		<i>m</i> -TEG		10
<i>m</i> DDS-DS	DMF		<i>m</i> -550(100)	-	-
2,4DPH-IP		8	<i>m</i> -550(50)	DMF	10
2,4DPH-DS		9	<i>m</i> -1000(100)	-	-
			<i>m</i> -1000(50)	DMF	7
			<i>m</i> -1000(25)		10

A partir de las PAAs *p*-1000(100), *m*-550(100), y *m*-1000(100) no se pudieron obtener películas densas con propiedades mecánicas adecuadas.

Durante la evaporación y secado de la membrana densa, las poliamidas no modificadas se calentaron a vacío hasta 200 °C, mientras que las PAAs que contienen secuencias oxietilénicas sólo se calentaron a vacío hasta 80 °C. El tratamiento de evaporación se prolongó en general hasta 24 horas a temperatura moderada, y hasta 12 horas a vacío a la máxima temperatura.

2.b.2.- Membranas asimétricas porosas de Poliamida

En el laboratorio se usa el método de *inversión de fase* para obtener membranas porosas a partir de las PAAs sintetizadas, siendo la variante por vía húmeda o precipitación por inmersión la más utilizada. Básicamente consiste en un proceso donde un polímero se transforma de manera controlada del estado líquido en disolución al estado sólido en forma

de membrana. La disolución de polímero se extiende sobre un soporte determinado (textil o de vidrio), y se procede a la precipitación de forma controlada de la película de polímero mediante la inmersión del conjunto en un baño de coagulación que contiene un no-solvente, en el que el polímero no es soluble pero que es miscible con el disolvente del mismo. De esta forma se obtiene en un tiempo muy corto una película continua de membrana porosa del polímero empleado depositada sobre el soporte elegido (Figura 2.5). Durante la coagulación el disolvente del polímero migra progresivamente al no-solvente y el no-solvente va difundiendo al interior del polímero, obteniéndose de este modo una membrana polimérica de estructura porosa asimétrica.

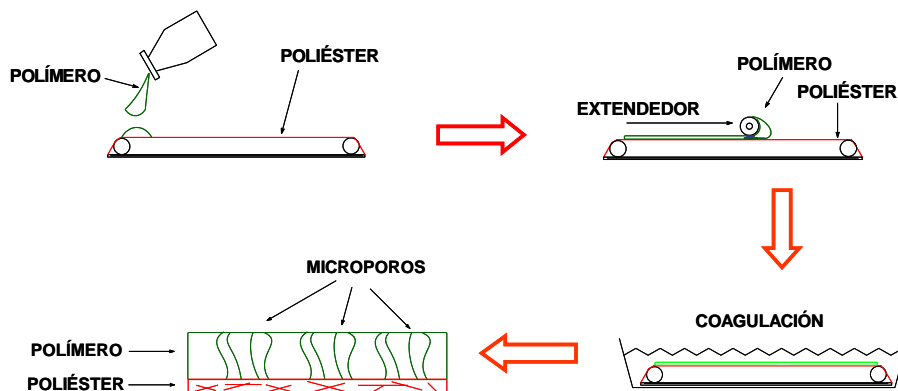


Figura 2.5.- Esquema de la técnica de *inversión de fase* por vía húmeda para la obtención de membranas asimétricas porosas de UF.

Para preparar las membranas a partir de las PAAs sintetizadas en esta memoria se probaron disoluciones en DMF de distintas concentraciones a temperatura ambiente⁽¹⁹⁷⁾, eligiendo las concentraciones (% p/p) señaladas en la Tabla 2.2. Con fines comparativos se prepararon membranas a partir de una poliamida comercial, Trogamid®, cuya estructura ya se he representado en la Figura 1.1 de esta Tesis, y se tomó también como referencia una membrana de UF comercial de polisulfona⁽¹⁹⁸⁾. Las disoluciones de PAA se filtraron (microfiltros de jeringa de 3 μm de tamaño de poro), y se extendieron sobre un soporte de poliéster mediante una máquina (*Paint-Applicator*. Lumanquin) extendedora de películas de disolución de polímero de espesor controlado (50, 100, 150, o 200 μm), a una velocidad de aplicación de 7 cm/s, y un espesor de 200 μm . A continuación el conjunto se coaguló rápidamente en un baño de agua destilada a una temperatura controlada de 20 °C por espacio de 1 hora para asegurar que el disolvente del polímero abandona por completo la membrana. Todas las membranas se conservaron en una disolución acuosa de glicerina al 20 % (p/p) en bolsas de cierre hermético hasta su evaluación.

Tabla 2.2.- Concentraciones de las disoluciones en DMF de PAA empleadas para preparar membranas de UF.

PAA	C _{PAA} (% p/p)	PAA	C _{PAA} (% p/p)
DDS-IP	12, 15	mDDS-IP	11, 12
DDS-5OH	12, 15	mDDS-5OH	12

<i>p</i> -TEG	14, 17	<i>m</i> -TEG	12
<i>p</i> -550(50)	14, 15, 17	<i>m</i> -550(100)	15
<i>p</i> -550(100)	19	Trogamid	15
PSf ©	-		

2.b.3.- Ensayos de Ultrafiltración

En nuestro caso particular para llevar a cabo la caracterización funcional de cada membrana asimétrica porosa preparada, se cortaron 6 muestras sobre las que se realizaron las siguientes pruebas:

- ✓ Sobre tres de ellas se midió el flujo de permeado empleando agua destilada como alimentación a una temperatura controlada de 20 °C (Presión de trabajo = 3 bar, correspondiente a un caudal de 1.58 l/min).
- ✓ Sobre las otras tres se evaluó el flujo de permeado utilizando como alimentación una disolución acuosa de PEGs (1g/l) a 20 °C (Presión de trabajo = 3 bar, correspondiente a un caudal de 1.58 l/min).
- ✓ Finalmente se analizó mediante cromatografía de exclusión por tamaños (SEC) la concentración tanto de la alimentación de PEGs, como del permeado cuando empleamos dicha alimentación. A partir de las curvas obtenidas se pudieron extraer los datos de los coeficientes de retención para cada peso molecular⁽¹⁹⁹⁾.

Todos los datos recogidos en esta memoria (flujo de permeado con agua pura, flujo de permeado con PEGs(aq), y retención de la membrana) son, por consiguiente, el resultado de una media aritmética de las tres medidas efectuadas para cada membrana en cada uno de los tres análisis.

Para las medidas de UF se ha utilizado una célula de flujo tangencial (con un área efectiva de $5 \times 10^{-4} \text{ m}^2$), acoplada a un circuito provisto con todo lo necesario para evaluar las membranas preparadas. La membrana polimérica se coloca dentro de la célula de UF con la cara activa (la de PAA) hacia abajo, y a través de ella se hace pasar tangencialmente el agua o la disolución que contiene el soluto a separar, con ayuda de una bomba de paletas específica para UF de acero inoxidable (*SGS Bombas*). El flujo de permeado (J_v) aumenta conforme se incrementa la presión de trabajo, en nuestro caso ajustamos la presión a 3 bares con ayuda de una válvula que regula el caudal a la salida de la célula. La presión se controla a lo largo de todo el ensayo mediante dos manómetros situados a la entrada y salida de la célula. El manómetro de salida prácticamente señala la misma presión que el de entrada (3 bares), por no existir apenas caída de presión durante el filtrado. Todos los datos obtenidos corresponden por lo tanto al flujo de permeado en función del tiempo transcurrido, del área efectiva de la membrana, y de la presión de trabajo ($J_v \text{ [l/hm}^2\text{bar]}$). El esquema global del dispositivo se presenta en la Figura 2.6.

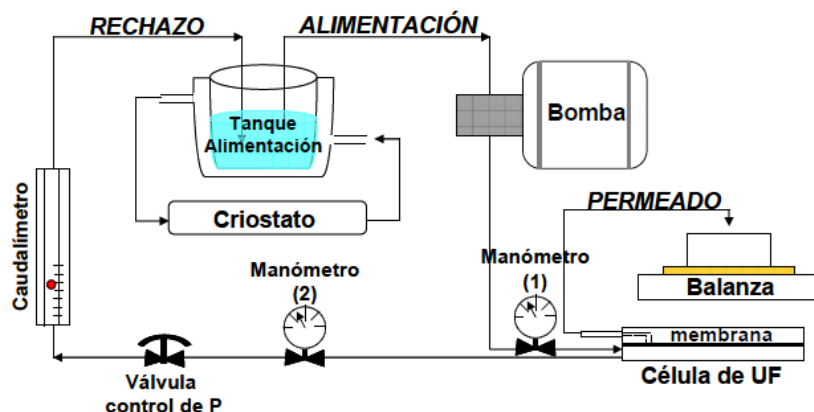


Figura 2.6.- Esquema del dispositivo de UF con flujo dinámico tangencial.

Como paso previo a la evaluación de las membranas empleando como alimentación una disolución de PEGs, se llevó a cabo el calibrado del cromatógrafo de exclusión por tamaños, el mismo equipo que se utilizó para evaluar los pesos moleculares promedio de los polímeros sintetizados, pero empleando como eluyente agua Mili-Q en vez de DMF, y patrones de polietilenglicol en vez de poliestireno.

La disolución de alimentación de PEGs se preparó empleando glicoles comerciales que abarcaran el intervalo de peso molecular desde 10^3 , hasta 10^5 g/mol, quedando cubierta una amplia región de tamaños moleculares. En la Tabla 2.3 aparecen los PEGs empleados para preparar la alimentación, junto con las cantidades correspondientes a cada fracción. Todos los pesos moleculares correspondientes a cada PEG son pesos moleculares promedio.

Tabla 2.3.- Solutos y cantidades empleadas en la preparación de la disolución acuosa de alimentación de PEGs.

PEGs- <i>peso molecular</i>	Cantidad (g) para 10 litros de disolución (1g/l)
PEG-1000	1,2
PEG-2000	0,8
PEG-3000	0,5
PEG-4000	0,3
PEG-6000	0,5
PEG-8000	0,5
PEG-10000	0,5
PEG-20000	0,9
PEG-35000	2,4
PEG-100000	2,4
TOTAL:	10

En esta memoria se han calculado los coeficientes de retención ideales (R_i) mediante cromatografía de exclusión por tamaños. Experimentalmente se pincha una muestra de todo el permeado recogido a lo largo de las 2-3 horas que dura el análisis hasta alcanzar un flujo estable con el tiempo, junto con otra muestra de la alimentación de PEGs empleada. A partir

de las áreas bajo las curvas de ambas muestras, y tal como se explica detalladamente en la sección de discusión de este capítulo, se calculan los coeficientes de retención ideales de las membranas evaluadas a **3 bares**.

2.b.4.- Caracterización y Propiedades de Membranas

Para evaluar la **absorción de agua por inmersión**, se tomaron muestras de las películas densas (200-300 mg) convenientemente secas, y a continuación se sumergieron en un baño de agua destilada a temperatura controlada (25 °C) durante el tiempo necesario hasta alcanzar el equilibrio absorción-desorción. La absorción de agua se evaluó por pesadas sucesivas mediante una balanza de precisión (± 0.1 mg) atendiendo a la fórmula:

$$\% \text{ Absorción de agua } (t) = [(W_h(t) - W_s) / W_s] \times 100$$

donde W_h es el peso de la película densa húmeda a un tiempo determinado, t , y W_s es el peso inicial de la película seca. Es importante señalar que W_h se refiere a la película húmeda recién extraída del baño de agua, tras un suave secado superficial con papel de filtro. La pesada de la membrana húmeda no debe durar más de 30-40 segundos, ya que la desorción ambiental es rápida y puede falsear los resultados.

Los **ángulos de contacto** se determinaron con un aparato *KSV CAM 200*. La muestra de membrana de poliamida (densa o porosa) se colocó sobre un soporte de vidrio, y empleando una jeringuilla *Hamilton* se depositaron 10 microlitros de agua Mili-Q sobre la superficie de la membrana. Las imágenes se grabaron utilizando una cámara *CCD*. Los ángulos de contacto se midieron mediante un ajuste matemático sobre la curvatura de la gota, considerando el ángulo que forma la tangente a dicha curvatura con la superficie de la membrana ajustada a una superficie ideal. Dicho procedimiento se lleva a cabo tanto para el ángulo derecho que forma la gota, como para el izquierdo, de manera que se estima como valor de ángulo de contacto la media de los dos. Se realizaron diez medidas de cada muestra y se tomó el ángulo de contacto promedio. En la Figura 2.7 aparece un detalle del cálculo gráfico mediante ordenador de los ángulos de contacto de una gota de agua depositada sobre una superficie, y la fotografía del equipo empleado.

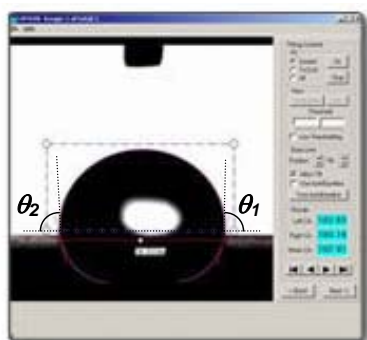




Figura 2.7.- Medidor de ángulo de contacto con detalle de la imagen que se visualiza en pantalla de la gota en contacto con la superficie.

Las medidas de ángulos de contacto en membranas porosas han de tomarse lo más rápidamente posible, ya que debido a la porosidad y morfología superficial de la membrana, el ángulo tiende a disminuir con el tiempo drásticamente.

La estructura de las membranas porosas fue inspeccionada mediante **microscopía electrónica de barrido** (*Scanning Electron Microscopy*, SEM) de gran resolución (del orden de $0.01\ \mu\text{m}$). El microscopio electrónico empleado, modelo *XL30 ESEM*, *Philips*, está equipado con un detector de rayos X. Las imágenes o micrografías se tomaron a un voltaje de 25.0 kV a diferentes aumentos (hasta un máximo de 10^4 aumentos). Antes de examinar las muestras por SEM, éstas fueron montadas en portas de aluminio y cubiertas con una delgada capa de oro.

También se micrografiaron las superficies de las membranas porosas de PAA preparadas mediante **microscopía de fuerza atómica** (*Atomic Force Microscopy*, AFM). Para ello se empleó un microscopio de AFM de la marca *Veeco*, modelo *MultiMode SPM* con controlador *Nanoscope IVa*, en modo oscilante.

Dependiendo de si se quiere micrografiar la superficie de la membrana (por SEM o AFM), o el corte transversal de la misma (por SEM), la preparación de la muestra será diferente. En cualquier caso, antes de analizar la membrana conviene enjuagarla en alcohol por haber estado conservada en disolución acuosa de glicerina tras su preparación. Para micrografiar la superficie tan sólo es necesario identificar cual de las dos superficies de la muestra de membrana se pretende analizar, y evitar en la medida de lo posible el depósito de polvo y otros contaminantes antes de ser analizada. Para micrografiar el espesor de una membrana es necesario cortar una fina tira de membrana (menos de 1 cm de ancho) y partirla dentro de nitrógeno líquido.

2.c.- Discusión

2.c.1.- Membranas densas de Poliamida

Para la preparación de películas densas, la disolución final de polímero se microfiltra y se sonica mediante ultrasonidos para evitar defectos debido a la presencia de impurezas o burbujas de aire atrapadas en la disolución. Se ensayaron distintos disolventes a diferentes concentraciones, la elección final (Tabla 2.1) se llevó a cabo en función de la solubilidad del polímero, y del aspecto y consistencia mecánica de la película densa obtenida. Las películas densas deben secarse convenientemente para evitar, en la medida de lo posible, la presencia de disolvente residual, llegando a un compromiso entre la estabilidad térmica del polímero y la temperatura máxima de evaporación del disolvente en la película; tal como se indica en la parte experimental. El disolvente residual tras el tratamiento térmico indicado se investigó mediante TGA, y se comprobó que, efectivamente, algunas PAAs todavía tenían pequeños restos de disolvente, pero nunca superiores al 3-4 % en peso, lo que no va a interferir significativamente en las medidas posteriores⁽²⁰⁰⁾.

Es evidente que dependiendo de la estructura química del polímero, y del disolvente utilizado, las interacciones polímero-disolvente serán de mayor o menor intensidad, y la temperatura a partir de la cual es posible eliminar el disolvente varía. Se comprobó que el calentamiento durante un par de minutos por encima de T_g es lo más efectivo para eliminar por completo el disolvente residual atrapado en la membrana densa, pero en muchas ocasiones las películas de polímero pierden parte de sus propiedades mecánicas, y en algunos casos se recuperan películas insolubles de nuevo en el disolvente empleado, lo que parece indicar entrecruzamiento del material.

Cabe señalar que los termogramas de las películas no presentan diferencias significativas respecto a los obtenidos a partir de los mismos polímeros en polvo. En DSC, los valores de T_g evaluados a partir de las membranas densas siempre son algo inferiores respecto a los valores de T_g de esos polímeros en forma de polvo. La razón probablemente tenga que ver con el efecto plastificante del disolvente residual aún presente en la membrana.

2.c.2.- Membranas asimétricas porosas de Poliamida

Existen muchos factores que condicionan la morfología final de la membrana polimérica porosa preparada mediante *inversión de fase*: el disolvente, la concentración, el coagulante, la temperatura del baño de coagulación, el tiempo de inversión, etc. Variando uno o más de estos parámetros, los cuales pueden ser dependientes entre sí, la estructura de la membrana puede cambiar⁽²⁰¹⁻²⁰⁶⁾.

Mediante la máquina extendidora de películas de disolución de polímero de espesor controlado (Figura 2.8), logramos automatizar parte del proceso mejorando su reproducibilidad. La deposición de la película sobre el tejido-no-tejido de poliéster se hace de manera automática a una velocidad y espesor seleccionados.

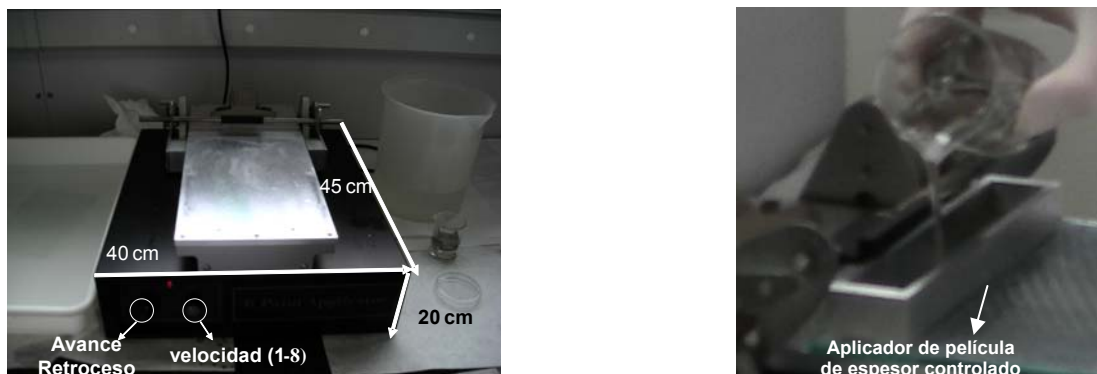


Figura 2.8.- Máquina extendidora de películas de disolución de polímero (izda), y aplicador de acero de 4 espesores: 50, 100, 150, y 200 μm (dcha).

Para encontrar las condiciones óptimas del funcionamiento de la máquina de aplicación de membranas se usaron las polisulfonas comerciales Radel[®] y Ultrason E[®] (Figura 2.9).

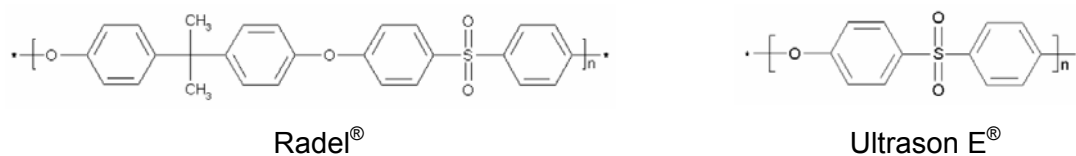


Figura 2.9.- Estructuras de las polisulfonas comerciales empleadas.

Ayudándonos de la técnica de microscopía electrónica de barrido, se ha podido observar la influencia de distintas variables en la estructura de las membranas⁽²⁰⁷⁾. Se comprobó, como era de esperar, que un aumento en la concentración de la disolución daba lugar a membranas más compactas en detrimento del flujo de permeado⁽²⁰⁴⁾. Cabe señalar que resulta casi imposible hacer una comparativa entre membranas procedentes de diferentes polímeros a partir de disoluciones de idéntica viscosidad. El límite de solubilidad de las distintas estructuras, dependiendo del peso molecular alcanzado para cada una de ellas, impide lograr este propósito.

Cuando las membranas se extendieron sobre vidrio, mediante SEM pudo apreciarse la diferencia entre la cara de la membrana pegada al vidrio, y la cara de la membrana en contacto con el aire (Figura 2.10).

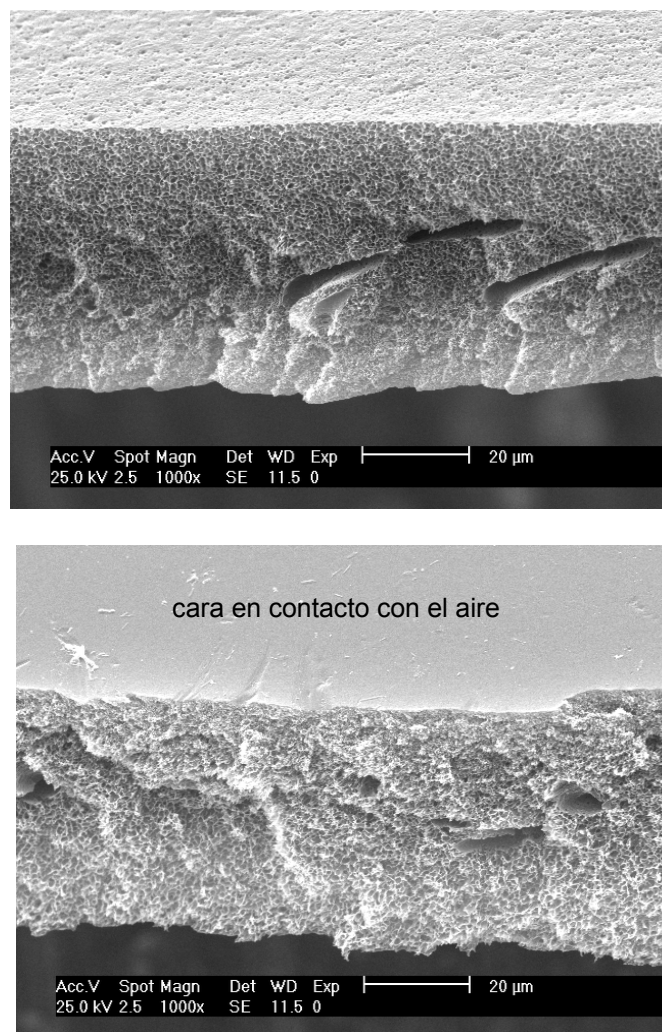


Figura 2.10.- Micrografías del corte transversal de una membrana de polisulfona Radel (18 % DMF): cara superficial pegada al vidrio (arriba), y cara superficial en contacto con el aire (abajo).

En la cara de la membrana que estuvo en contacto con el aire antes de ser coagulada, no se aprecia tan claramente la estructura porosa como en la cara pegada al vidrio, lo que confirma el hecho de que las películas de polímero coagulan rápidamente por acción de la humedad ambiental y la evaporación del disolvente, como consecuencia se deben precipitar lo más rápidamente posible una vez extendidas. Por esta misma razón la velocidad de aplicación de la membrana también influye decisivamente en la estructura final de la misma⁽²⁰⁸⁾. Cuanto mayor es la velocidad de aplicación, menor es el espesor de la capa “densa” superficial de la membrana. Entre las velocidades a las que permite trabajar la máquina extendidora (0.5-12.5 cm/s), se eligió una velocidad de 7 cm/s para todas las membranas preparadas.

Por consiguiente, las membranas de UF presentan en su mayoría una estructura asimétrica con un gradiente en el tamaño de los poros que va aumentando desde su superficie, prácticamente densa, hacia el interior de la membrana donde se abre la estructura

en cavidades⁽²⁰⁹⁾. Estas cavidades conforman la parte no selectiva de la membrana que da caudal y actúa casi exclusivamente como soporte mecánico. En la Figura 2.11 se aprecia claramente la asimetría en la estructura porosa de una membrana de polisulfona.

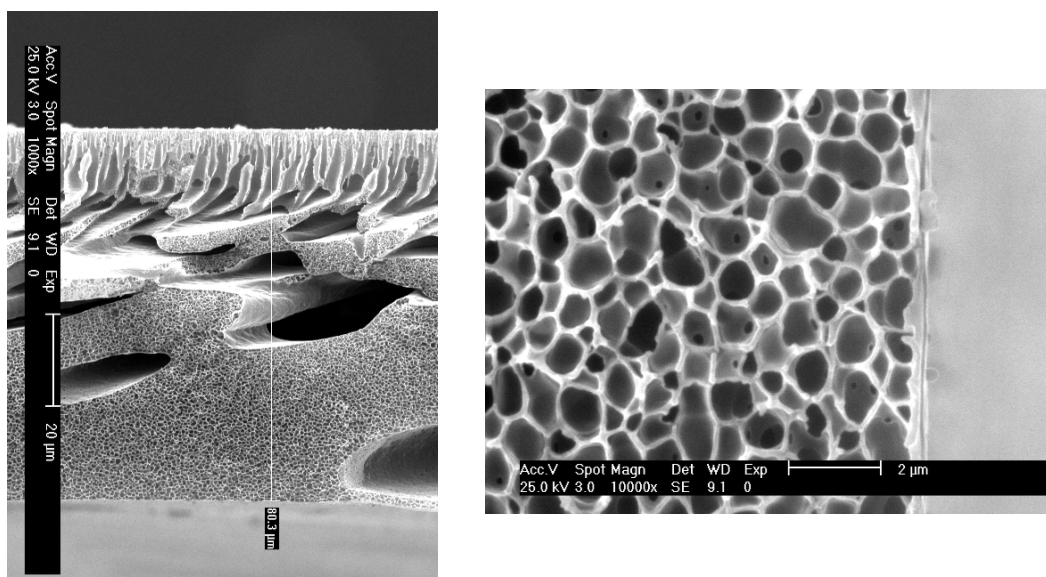
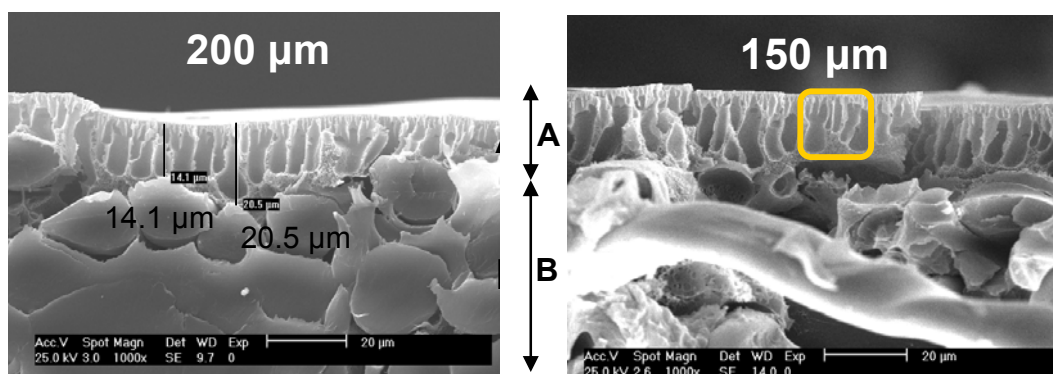


Figura 2.11.- Micrografía del corte transversal de una membrana de Ultrason (18 % DMA), con detalle del espesor de la capa densa superficial.

Las disoluciones de polímero se extendieron sobre vidrio o sobre una capa de tejido-no tejido de poliéster. Otra conclusión extraída de este estudio es la dificultad de controlar el espesor final de la membrana obtenida, sobre todo cuando la película de polímero se extiende sobre el poliéster en vez de sobre vidrio. Cuanto mayor sea el espesor elegido en el aplicador de membranas, mayor es el espesor final de la misma, y menor el flujo de permeado obtenido. Se comprobó que entre 150 y 200 µm de espesor de aplicador no existían diferencias apreciables en el flujo de permeado, finalmente todas las membranas se prepararon a 200 µm para evitar en la medida de lo posible la percolación de la disolución de polímero en el tejido de poliéster. En la Figura 2.12 y en la Figura 2.13 se muestran micrografías del corte transversal de membranas de DDS-IP y DDS-5OH al 15 %, extendidas sobre tejido y sobre vidrio.



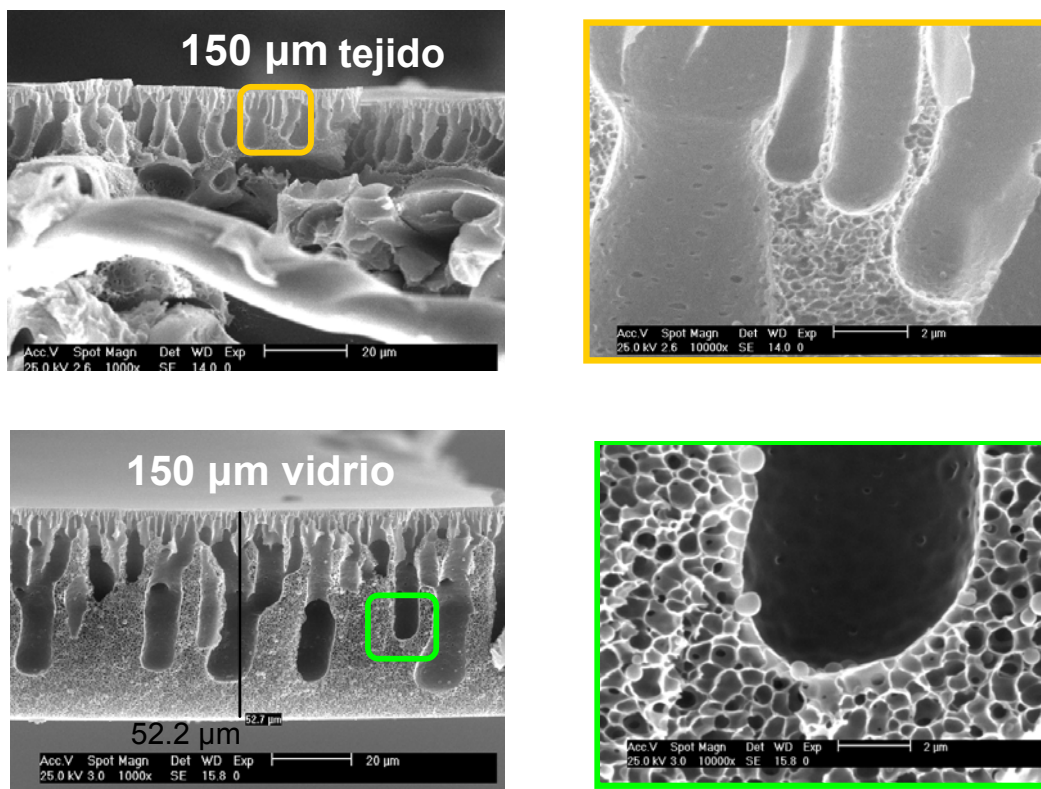


Figura 2.12.- Micrografías del corte transversal de membranas DDS-IP (15 %) extendidas sobre tejido de poliéster (membrana de PAA (parte A), soporte de poliéster (parte B)), y sobre vidrio.

Aunque las micrografías del aumento en ambas Figuras revelan un tamaño de poro mucho mayor en las membranas preparadas sobre vidrio, en ningún caso de los ensayados para estas PAAs se apreciaron diferencias significativas en el flujo de permeado entre las membranas extendidas sobre vidrio o sobre tejido. Son los poros de menor tamaño de la capa más superficial de la membrana los que determinan su flujo final y su selectividad, y probablemente el tamaño de estos poros sea muy similar en los casos comparados⁽²⁰²⁾.

También se realizó un estudio sobre la temperatura más adecuada del baño de coagulación (10-30 °C), comprobando que dicha variable influía en la estructura porosa final de la membrana. Temperaturas iguales o superiores a 25 °C del baño de agua precipitante reducían considerablemente la permeabilidad de las membranas⁽²¹⁰⁾, coagulándose finalmente todas las membranas preparadas para ser evaluadas a 20 °C.

Por último, y tal como se ha comentado en la parte experimental, todas las membranas se conservaron en una disolución acuosa de glicerina al 20 % (p/p) hasta su evaluación. Se comprobó que a partir de una concentración del 10 % de glicerina en agua destilada la estructura porosa de la membrana no sufre apenas compactación, manteniendo su flujo de permeado prácticamente constante a lo largo del tiempo (meses después de sintetizada la membrana).

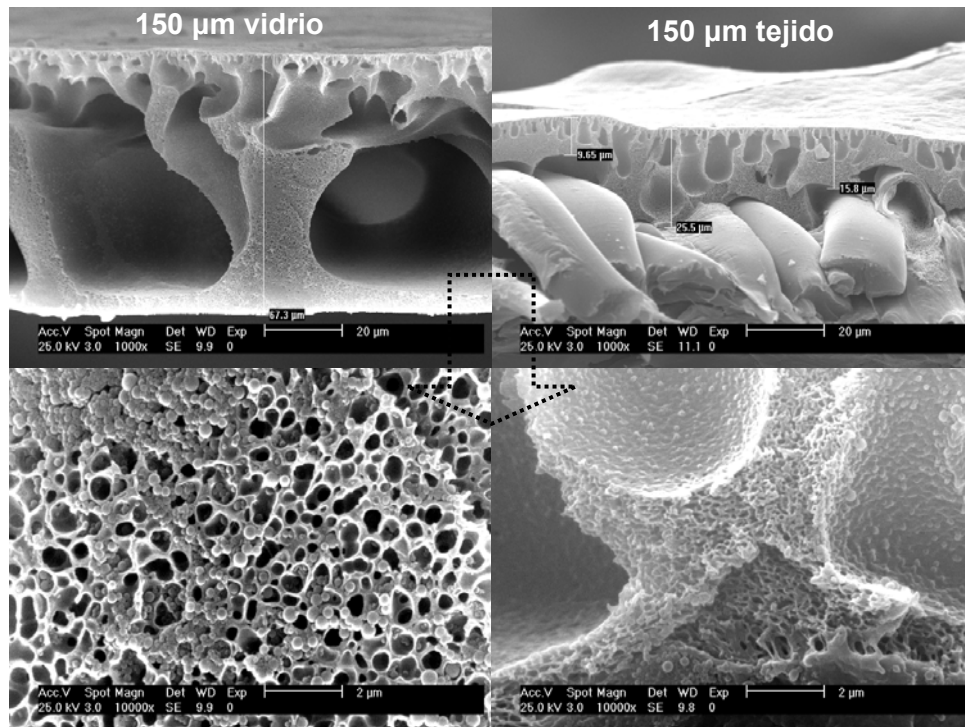


Figura 2.13.- Micrografías del corte transversal de membranas DDS-5OH (15 %) extendidas sobre tejido de poliéster y sobre vidrio.

2.c.3.- Aspectos teóricos del proceso de Ultrafiltración

La eficacia de una membrana se define en función de dos factores:

- 1) El **Flujo de permeado (J_v)**: volumen de fluido que atraviesa la membrana por unidad de tiempo y superficie (l/hm^2).
- 2) El **Coefficiente de retención o rechazo (R_i)**, correspondiente a un soluto con un determinado tamaño o peso molecular, i): tanto por uno de moléculas de soluto i capaces de ser retenidas por la membrana en determinadas condiciones.

Se suele definir el **Peso Molecular de Corte** o *cut-off* como el peso molecular mínimo de partícula que es retenido por la membrana con gran eficacia, correspondiente a un rechazo del 90 % ($R_i = 0.90$). Cuanto menor sea el *cut-off*, mayor será la selectividad de la membrana.

La situación ideal implicaría que ambos factores, permeabilidad y selectividad, fuesen suficientemente elevados, pero el aumento de uno de ellos suele ir acompañado de la disminución del otro. El objetivo siempre es intentar alcanzar un balance adecuado entre ambos parámetros para cada aplicación específica.

Tanto el flujo de permeado como la selectividad vienen determinados por la distribución de tamaños de poro que presenta la membrana. Para una situación ideal, con una distribución uniforme en el tamaño de los poros, sin fenómenos de ensuciamiento y concentración de polarización, la mejor descripción del flujo de un fluido a través de una membrana porosa viene dada por la *Ley de Hagen-Poiseuille*⁽²¹¹⁾:

$$J_v = \varepsilon \cdot d_p^2 \cdot P_T / 32 \cdot \Delta x \cdot \eta$$

Donde ε es la porosidad superficial, d_p el diámetro del canal, P_T la presión total aplicada, Δx la longitud del canal, y η la viscosidad cinemática del fluido filtrado. El flujo es, pues, directamente proporcional a la presión aplicada e inversamente proporcional a la viscosidad del fluido. En definitiva, J_v incrementará al incrementar la presión o la temperatura.

Sin considerar fenómenos de ensuciamiento, el coeficiente de retención ideal para un determinado soluto i monodisperso, R_i , se define como:

$$R_i = 1 - \frac{C_{p,i}}{C_{a,i}}$$

Siendo $C_{p,i}$ y $C_{a,i}$ las concentraciones del soluto i en el permeado y en la alimentación, respectivamente. Dicho coeficiente es función de la presión y de la velocidad de flujo.

En la práctica suele darse una complicación adicional, la aparición del fenómeno de concentración de polarización. Este fenómeno se presenta en los procesos de filtración de hidrocoloides, macromoléculas como proteínas y dextranos, y otros solutos o partículas relativamente grandes. Muchas de estas moléculas son rechazadas por la membrana y se acumulan en su superficie, formando una especie de gel o capa fina que dificulta la filtración^(212,213,214).

Teniendo esto en cuenta, existirá una concentración $C_{m,i} > C_{a,i}$ en contacto directo con la membrana, por lo que se define el coeficiente de retención verdadero, $R_{v,i}$:

$$R_{v,i} = 1 - \frac{C_{p,i}}{C_{m,i}}$$

El modelo de capa o película en la superficie de la membrana establece una zona donde la concentración decrece desde C_m en la membrana, hasta C_a , a lo largo de una distancia δ en la fase de retenido o alimentación (Figura 2.14).

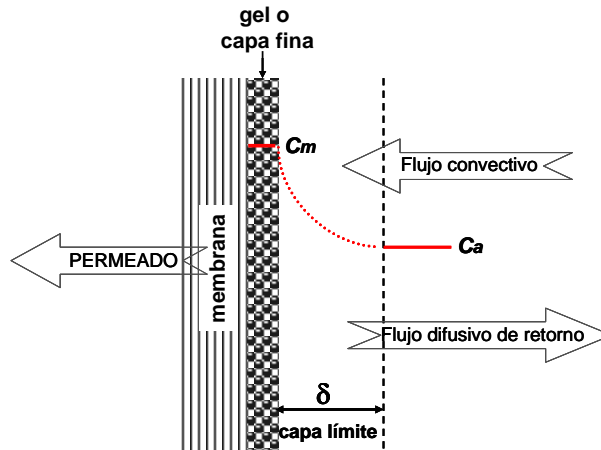


Figura 2.14.- Esquema del fenómeno de polarización por concentración durante el proceso de UF de solutos coloidales o macromoléculas.

En esta situación, el flujo de permeado a través de la membrana, J_v , viene dado por la siguiente expresión⁽²¹⁵⁾:

$$J_v = K_m \ln \frac{C_{m,i} - C_{p,i}}{C_{a,i} - C_{p,i}}$$

Donde K_m es el coeficiente de transferencia de masa, y es igual a D/δ , siendo D el coeficiente de difusión y δ el espesor de la capa límite donde se produce el gradiente de concentración.

Teniendo en cuenta la fórmula del coeficiente de retención ideal, y del coeficiente de retención verdadero, la ecuación anterior puede reescribirse de la siguiente forma:

$$\frac{J_v}{K_m} + \ln \frac{R_i}{1 - R_i} = \ln \frac{R_{v,i}}{1 - R_{v,i}}$$

De tal manera que, midiendo el flujo de permeado, calculando el factor de transferencia de masa, y conociendo el coeficiente de retención ideal, se puede determinar el coeficiente de retención verdadero.

K_m puede calcularse de forma similar a como se realiza en los procesos de transferencia de calor, a través de la combinación de números adimensionales de Sherwood (Sh), Reynolds (Re), y Schmidt (Sc):

$$Sh = A (Re)^\alpha (Sc)^\beta$$

$Sh = K_m \cdot d_h / D$, siendo d_h el diámetro hidráulico ($d_h = 4 \cdot \text{Area}_{\text{transversal del canal}} / \text{Perímetro}_{\text{transversal del canal}}$)

$Re = d_h \cdot v \cdot \rho / \eta$, donde $v = Q / \text{Area}_{\text{transversal TOTAL del canal}}$, siendo Q el caudal en m^3/h a la presión de trabajo. Y donde η y ρ son la viscosidad cinemática (poises) y la densidad del fluido, respectivamente.

$$Sc = \eta / \rho D$$

En el caso de canales cortos y planos, membranas planas, y régimen laminar ($Re = 0-1800$), donde la velocidad del fluido es baja y el líquido se desplaza como una serie de capas que se deslizan entre sí sin que exista transferencia de materia entre ellas, el número de Sherwood es función también de la longitud del canal, L . Considerando esta suposición, se reescribe **Sh** de la siguiente forma:

$$Sh = 0.664 (d_h/L)^{0.50} (Re)^{0.50} (Sc)^{0.33}$$

Así, podemos calcular fácilmente **Re**, **Sc**, y **Sh**. A partir de **Sh** determinamos **K_m** y una vez conocido el factor de transferencia de masa estamos en condiciones de conocer $R_{v,i}$. El conocimiento del cálculo de los coeficientes de retención verdaderos es fundamental para entender el proceso de UF, al consistir esta última parte del trabajo en un primer estudio de las membranas porosas de PAAs-g-PEG sintetizadas, en este trabajo se han medido solamente los coeficientes de retención ideales para las distintas membranas evaluadas.

Un estudio riguroso de membranas implicaría conocer el mayor número de parámetros posibles, para poder evaluar su posterior comportamiento experimental, y encontrar una mejor optimización en cada caso particular⁽²¹⁶⁻²¹⁸⁾. Podemos establecer dos grandes grupos de parámetros: estructurales, y funcionales. La *caracterización estructural* (ver apartado 2.c.5), supone la determinación de la morfología y rugosidad de la membrana (mediante técnicas como la microscopía electrónica de barrido, SEM, o la microscopía de fuerza atómica, AFM), así como la determinación de la porosidad de la misma (la distribución y el tamaño medio de los poros se puede conocer mediante distintas técnicas entre las que se encuentra la porosimetría de desplazamiento líquido-líquido)⁽²¹⁹⁾. En cuanto a la *caracterización funcional*, los parámetros que se estudian son: la permeabilidad, el coeficiente de retención, y el peso molecular de corte (*cut-off*):

2.c.4.- Ensayos de Ultrafiltración

Para las medidas de UF se ha utilizado una célula de flujo tangencial, con un área efectiva de 0.0005 m^2 , repartida en cuatro secciones mediante una plantilla de silicona, tal como se muestra en la Figura 2.15.

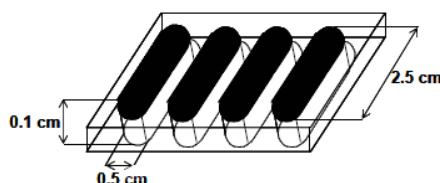


Figura 2.15.- Detalle de la plantilla de silicona que determina el área efectiva de la membrana a evaluar.

Conociendo el dato del caudal de trabajo ($Q = 1.58 \text{ l/min} = 2.63 \times 10^{-5} \text{ m}^3/\text{s}$), la densidad y viscosidad del agua pura ($\rho = 1 \text{ g/ml} = 10^3 \text{ Kg/m}^3$, y $\eta = 0.01 \text{ poise} = 10^{-3} \text{ Kg/ms}$), y el Área y el Perímetro transversal de un canal ($5.0 \times 10^{-6} \text{ m}^2$, y 0.012 m respectivamente), estamos en condiciones de calcular el número de Reynolds: $Re = 2180$, correspondiente a un régimen de transición mucho más próximo al régimen laminar que al turbulento, tal como habíamos supuesto.

Como ya se ha señalado en la parte experimental, para evaluar el flujo de permeado, la membrana preparada se coloca dentro de una célula de UF con la cara activa hacia abajo, y a través de ella se hace pasar tangencialmente el agua o la disolución que contiene el soluto a separar. El esquema completo de la célula puede verse en la Figura 2.16.

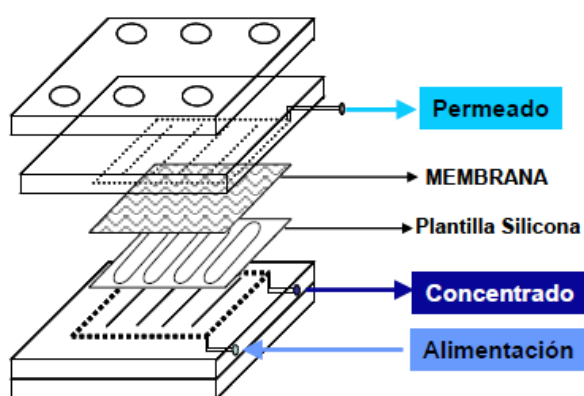


Figura 2.16.- Esquema de la célula de ultrafiltración.

Todas las membranas evaluadas están preparadas sobre tejido-no-tejido de poliéster, las membranas de UF comerciales siempre van soportadas sobre un tejido de este tipo que las confiere consistencia mecánica. La ausencia de este material reduce significativamente la resistencia a la presión de trabajo por parte de la membrana, pudiéndose romper durante el análisis.

El dispositivo de UF tal como representa la Figura 2.6 lleva dos manómetros colocados a la salida y a la entrada de la célula, y una válvula para controlar el caudal, seguida de un caudalímetro a la salida de la célula justo después del medidor de presión. La válvula nos permite controlar el flujo (l/min) de recirculación del concentrado o rechazo hasta el tanque de alimentación, y por consiguiente la presión de trabajo. El permeado no se recircula, se lleva hasta una balanza que permite la determinación del caudal o flujo de permeado, considerando que la densidad de la alimentación es de 1 g/ml , tanto cuando es agua pura como cuando es la disolución acuosa de PEGs. Lo lógico sería recircular también el permeado para evitar oscilaciones en la concentración de la alimentación con el tiempo, pero en nuestro caso, como el flujo de permeado es muy bajo, y la mayoría de las membranas evaluadas rechazan la gran parte de los solutos presentes en la alimentación,

podemos considerar que no existen oscilaciones apreciables en la concentración de la alimentación durante el tiempo de filtrado.

En la Figura 2.17 se representa J_v frente al tiempo para distintas membranas preparadas a partir de algunas de las PAAs sintetizadas. En la figura se presentan resultados de membranas del mismo polímero a distintas concentraciones para comparar los datos obtenidos. El caudal de alimentación de inicio es de 2 l/min, trabajando a una presión de 3 bares se reduce a 1.58 l/min.

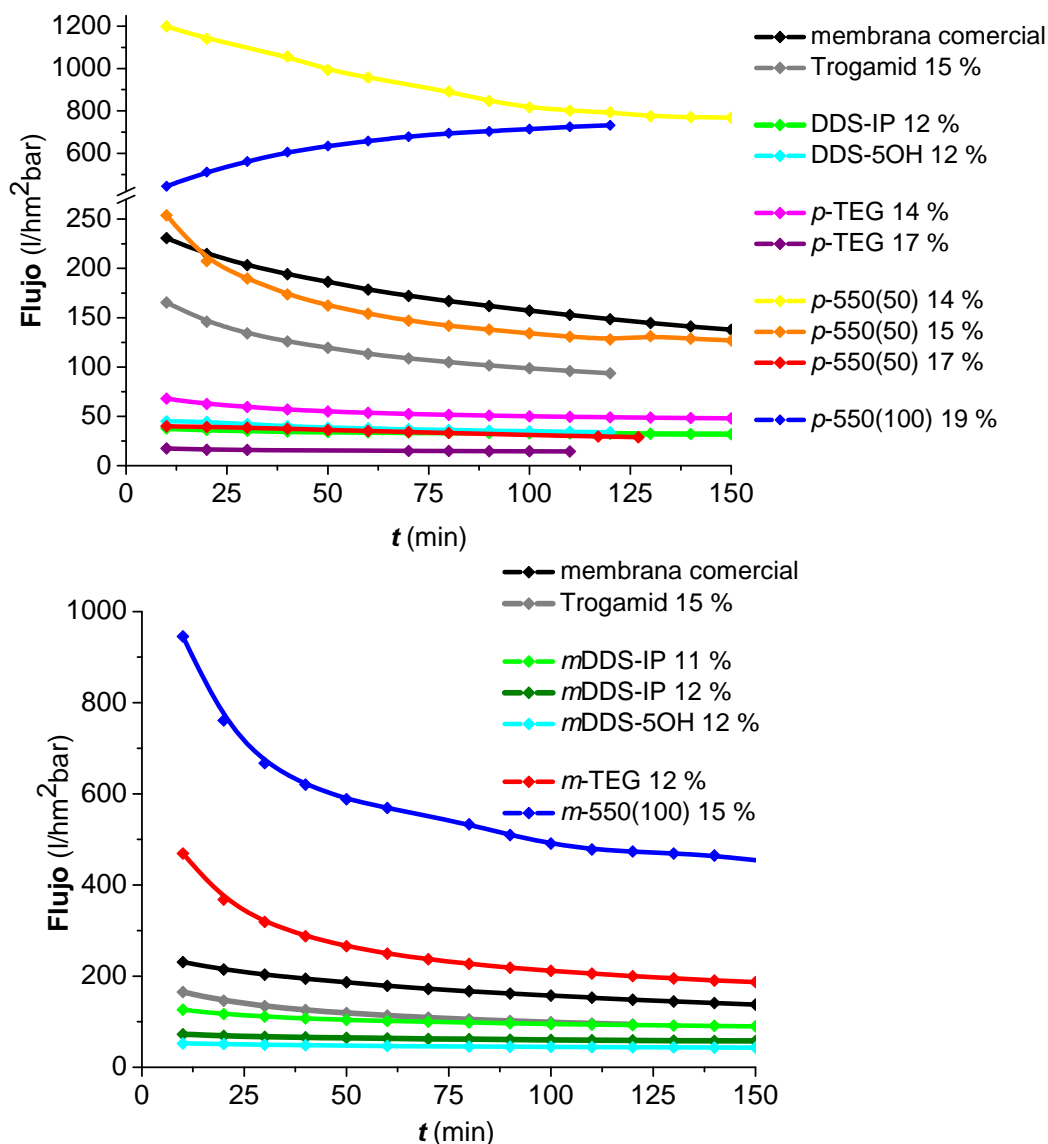


Figura 2.17.- Curvas del flujo de permeado de agua pura para las distintas membranas de PAA preparadas.

En este punto cabe comentar que membranas del mismo polímero hechas el mismo día, a la misma concentración y bajo las mismas condiciones, pueden dar oscilaciones en los valores de flujo de permeado de hasta 10 unidades ($\text{l/hm}^2\text{bar}$). Por consiguiente

diferencias en los valores de flujo entre membranas de distintos polímeros en torno a esta magnitud se consideran despreciables, entrando dentro del intervalo de reproducibilidad.

La membrana de PAA *p*-550(100) a concentraciones menores del 19 % (p/p) da un permeado continuo imposible de evaluar, y la membrana de PAA *p*-550(50) a concentraciones mayores del 17 % (p/p) suministra un flujo de permeado excesivamente bajo. En el caso de las membranas ensayadas de la serie *meta*, las diferentes concentraciones preparadas de la PAA *m*-550(50) no permitieron obtener una membrana adecuada para ser evaluada en las condiciones de trabajo, por proporcionar en todos los casos un flujo de permeado excesivamente elevado. Aunque la concentración puede aumentarse en un cierto intervalo para intentar conseguir membranas menos permeables, en estos polímeros llegábamos al límite de solubilidad de la PAA en DMF sin resultados positivos. En ningún caso se pudieron obtener membranas de las PAAs-DDS modificadas al 100 % con PEG-1000, y las poliamidas menos modificadas (25 %) con ese mismo polietilenglicol están pendientes de ser evaluadas como membranas de UF. Comentar que también se están llevando a cabo ensayos con mezclas físicas de PAAs sin modificar y PAAs-g-PEG, los resultados preliminares muestran un aumento en el flujo de permeado para las membranas preparadas a partir de una disolución mezcla de ambos polímeros.

En la Figura 2.17 puede apreciarse el comportamiento típico del flujo de permeado con el tiempo para membranas porosas. J_v va decreciendo progresivamente hasta alcanzar un régimen estacionario donde se mantiene aproximadamente constante. Este comportamiento es el habitual si tenemos en cuenta el fenómeno de compactación del poro con la presión de trabajo. Un caso excepcional es el que presenta la membrana *p*-550(100) al 19 %, que al proceder de una PAA con muy alto contenido de PEG-550, exhibe una hidrofilia muy elevada, comportándose como un hidrogel que va hinchándose progresivamente en contacto con el agua. Probablemente el hinchamiento de la membrana conlleve una dilatación en el tamaño de los poros, lo que justificaría el aumento del flujo de permeado con el tiempo. En este caso el efecto de contracción del poro con la presión, queda compensado y superado por la dilatación del poro con el hinchamiento en agua del polímero.

Para membranas de distintos polímeros procesadas a partir de disoluciones de igual concentración, se confirma que la modificación con secuencias oxietilénicas, o un aumento en el contenido de las mismas, aumenta la permeabilidad de la membrana, consiguiéndose valores de flujo de permeado superiores a los obtenidos para membranas de polisulfona comercial ($\sim 125 \text{ l/hm}^2\text{bar}$), o de PAA comercial Trogamid al 15 % ($\sim 95 \text{ l/hm}^2\text{bar}$)⁽²²⁰⁾. Por último, si la membrana antes de precipitarla se deja coagular un tiempo al aire, el flujo de permeado se reduce drásticamente: *p*-550(100) al 19 % pasa de presentar un $J_v = 733 \text{ l/hm}^2\text{bar}$, a presentar un $J_v = 680 \text{ l/hm}^2\text{bar}$ si tras extender la disolución polimérica se deja al aire 10-20 segundos antes de precipitarla en agua, y a $J_v = 85 \text{ l/hm}^2\text{bar}$ si tras extenderla se deja 2 horas al aire. Variando, pues, el tiempo de evaporación del disolvente, se pueden

obtener mediante *inversión de fase* membranas asimétricas porosas con distintas estructuras, que ofrecen distintas prestaciones.

Una vez evaluado el flujo de la membrana en agua, y con objeto de calcular su capacidad de selección por tamaño, se evaluó el permeado empleando como alimentación una disolución de solutos (PEGs) que abarque un intervalo amplio de pesos moleculares. Primeramente se llevó a cabo el calibrado del cromatógrafo de exclusión por tamaños (empleado para estimar el Peso Molecular de Corte de las membranas evaluadas), mediante patrones de polietilenglicol. Estos patrones son mucho más específicos que los utilizados para preparar la disolución de alimentación de PEGs, presentando una distribución muy estrecha de pesos moleculares y una desviación del peso molecular nominal muy pequeña.

La disolución de alimentación se prepara a partir de PEGs comerciales de distintos pesos moleculares promedio. Estos solutos se han elegido porque presentan gran solubilidad en agua, poca adsorción química en las paredes de la membrana, y son asequibles en un amplio intervalo de pesos moleculares. Todos los PEGs utilizados son polidispersos, y la cantidad correspondiente a cada uno se determinó experimentalmente para una concentración total en agua Mili-Q de 1 g/l, de tal manera que la curva obtenida en SEC tuviera una intensidad relativamente constante para todo el intervalo de pesos moleculares implicados.

En la Figura 2.18 se representa el cromatograma de la disolución de PEGs preparada. Como puede apreciarse, y tras sucesivas pruebas, hemos conseguido un *plateau* relativamente amplio en el intervalo de pesos moleculares seleccionado. La Figura incluye la recta de calibrado a partir de los patrones monodispersos de PEG, la cual permite relacionar los tiempos de elución en SEC con los pesos moleculares.

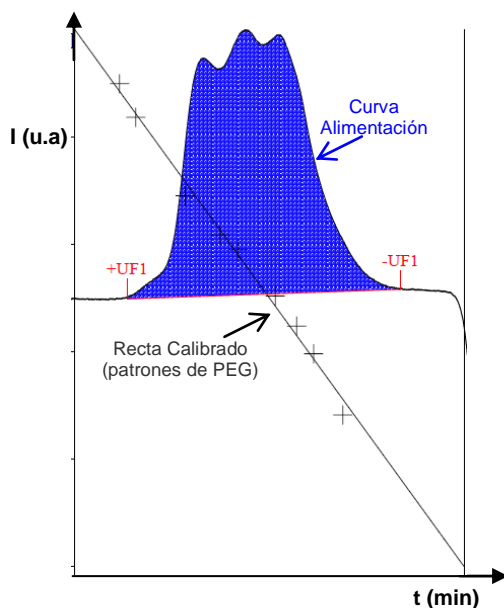


Figura 2.18.- Cromatograma de la alimentación de PEGs preparada.

En la Figura 2.19 se representan mediante diagrama de barras los flujos de permeado de algunas de las membranas sintetizadas empleando como alimentación agua pura, y la disolución acuosa de PEGs. Solamente se han representado los valores de cuatro membranas para ejemplificar el hecho de que J_v decrece un 50 % aproximadamente cuando pasamos de filtrar agua a filtrar la disolución de PEGs, resultado lógico si tenemos en cuenta el aumento en la viscosidad de la alimentación con el cambio. El comportamiento en la evolución de J_v con el tiempo es idéntico en ambas situaciones, decrece hasta alcanzar un régimen estacionario, excepto para la membrana derivada de la PAA p -550(100) al 19 %, que debido al progresivo hinchamiento de la membrana el flujo va aumentando con el tiempo. En general el régimen estacionario se alcanza antes cuando empleamos la disolución acuosa de PEGs, probablemente debido a que la contracción de los poros de la membrana a causa de la presión de trabajo, haya finalizado cuando se recoge la primera gota de permeado. El análisis se inicia más tarde que con agua pura precisamente debido al menor flujo de permeado obtenido.

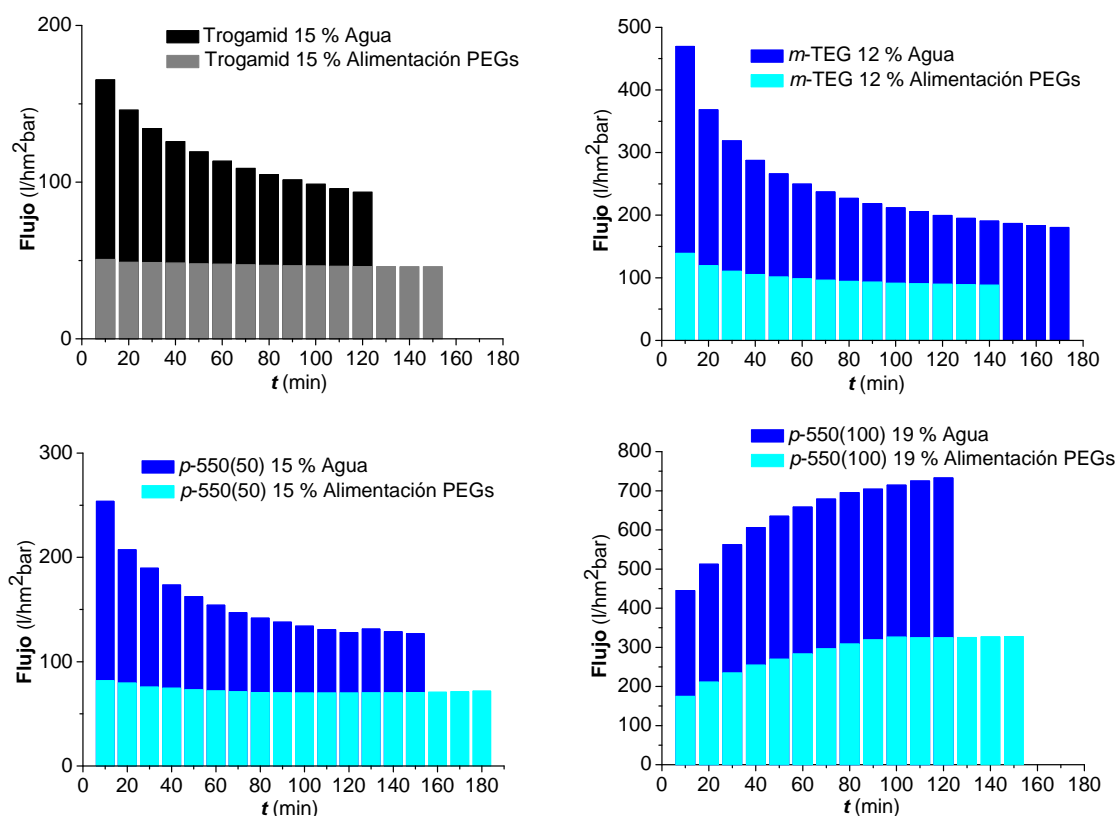


Figura 2.19.- Comparativa de las cinéticas del flujo de permeado de distintas membranas empleando distintos tipos de alimentación.

En este estudio se han calculado los coeficientes de retención ideales a una presión de trabajo de 3 bares. Experimentalmente se pincha una muestra del permeado recogido a lo largo de las 2-3 horas que dura el análisis hasta alcanzar flujo estable con el tiempo, junto con otra muestra de la alimentación de PEGs empleada. El cromatograma nos da dos curvas, cada una correspondiente a cada una de las muestras pinchadas. A partir de la

intensidad para cada tiempo de elución concreto (correspondiente a un peso molecular determinado i) no se puede calcular la concentración real de especies de peso molecular i en el permeado y en la alimentación, pero al ser la intensidad en SEC proporcional al número de especies con peso molecular i , sin necesidad de normalizar las áreas de ambas curvas (se diluyen con agua Mili-Q durante el análisis por SEC con la misma cantidad de volumen), podemos emplear la intensidad de las mismas para calcular el coeficiente de rechazo:

$$R_i = \frac{A_{a,i} - A_{p,i}}{A_{a,i}} = 1 - \left(\frac{A_{p,i}}{A_{a,i}} \right)$$

siendo $A_{a,i}$ y $A_{p,i}$ el área bajo la curva del cromatograma de la alimentación y del permeado, respectivamente. Se considera i al peso molecular correspondiente al punto medio de un incremento diferencial y constante de peso molecular, siendo dicho incremento la base del área seleccionada, b . Al ser b constante tanto para la alimentación como para el permeado, la relación de intensidades es equivalente a la de áreas. En la Figura 2.20 se ejemplifica el cálculo de R_i a partir de los cromatogramas obtenidos por SEC^(221,222).

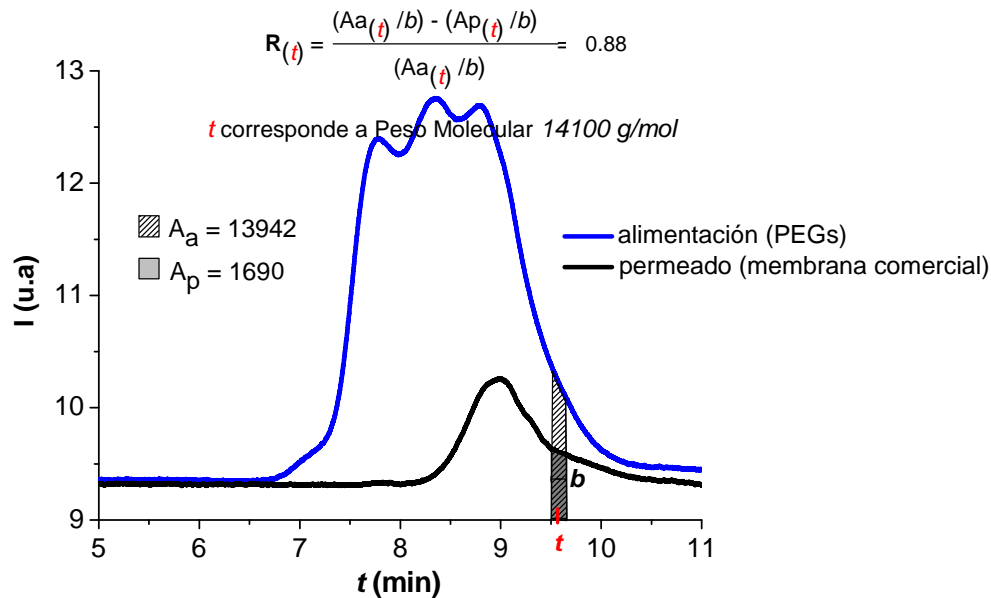


Figura 2.20.- Ejemplo gráfico del cálculo del coeficiente de retención ideal para una membrana de polisulfona comercial evaluada, a partir de los cromatogramas de SEC del permeado y la alimentación.

En los límites:

Cuando $A_{a,i} = A_{p,i}$, $R_i = 0$, la membrana deja pasar todas las partículas de peso molecular i .

Cuando $A_{p,i} = 0$, $R_i = 1$, la membrana retiene todas las partículas de peso molecular i .

Se admite que el *cut-off*, o peso molecular de corte, corresponde a un $R_i = 0.90$, y puede determinarse fácilmente representando R_i frente a i .

En todos los casos R_i aumenta con el tiempo debido al ya mencionado fenómeno de polarización, pero para la membrana *p*-550(50) al 15 % (Figura 2.21) se comprobó que el rechazo, contrariamente a lo esperado, va disminuyendo con el tiempo. Posiblemente se deba al “hinchamiento” a lo largo del tiempo de la membrana, bastante modificada con PEGs de peso molecular moderado. Los poros se dilatan y el coeficiente de retención de la membrana decrece. Señalar que, tal como se aprecia en la Figura 2.17, el hinchamiento es suficiente para que la membrana se vuelva menos selectiva, pero no es tan llamativo como para que se aprecie un aumento con el tiempo en su flujo de permeado. El dato que damos de *cut-off* para esta membrana es el correspondiente a una muestra del permeado total recogido, criterio seguido para todas las membranas analizadas.

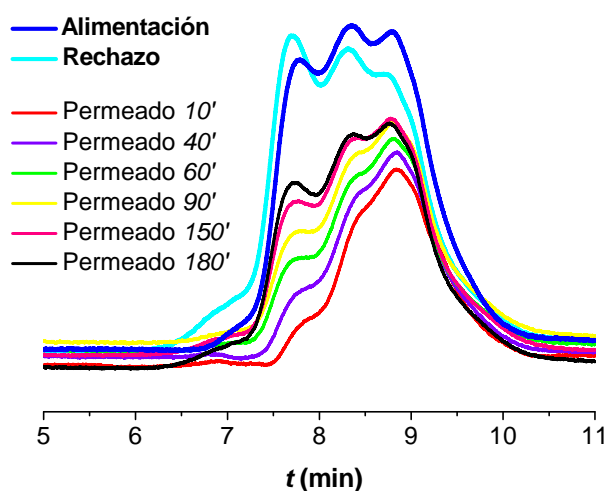
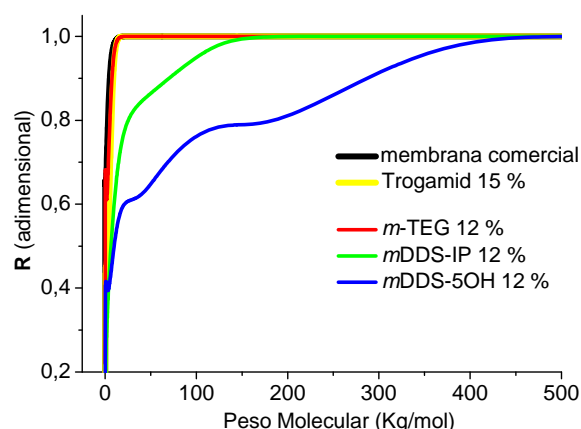


Figura 2.21.- Cromatogramas de la alimentación de PEGs, del rechazo, y de los permeados **individuales** a distintos tiempos de permeación, correspondientes a la membrana *p*-550(50) al 15 % (p/p) en DMF.

Como se aprecia en la Figura 2.21 la curva del rechazo tiene el mismo perfil que la de alimentación, pero enriquecida en los PEGs de alto peso molecular, debido precisamente a que son los más rechazados por la membrana, y empobrecida en los PEGs de bajo peso molecular, que son los que permean a través de la misma.



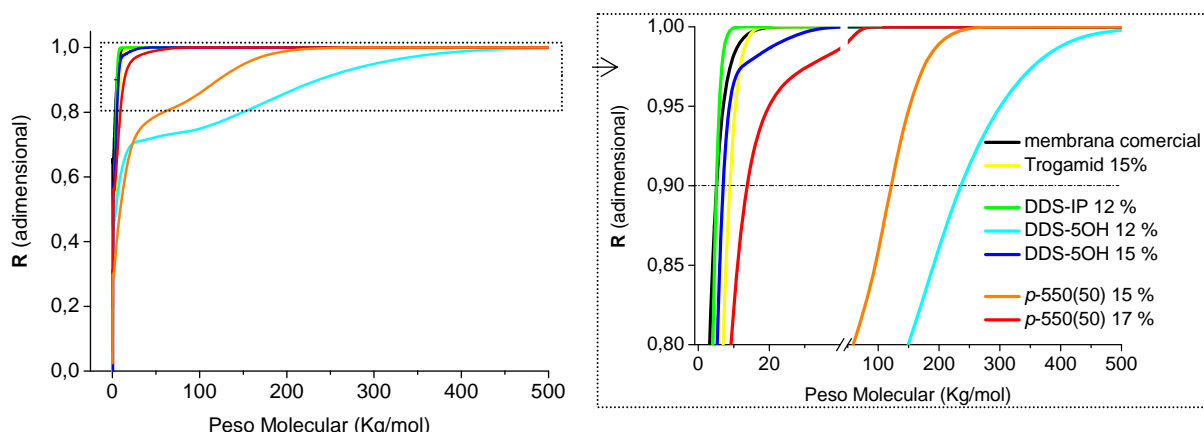


Figura 2.22.- Curvas de retención de PEGs para las diferentes membranas preparadas a partir de las PAA sintetizadas.

Por último, en la Figura 2.22 se representan las curvas de R_i frente a i para las distintas membranas evaluadas. Tal como se aprecia para todas las curvas de retención, R_i aumenta con el aumento del peso molecular del soluto, hasta un determinado peso molecular límite a partir del cual la membrana retiene todas las partículas de ese tamaño o superior ($R_i = 1$). Para las PAAs-DDS de la serie *para* se puede apreciar claramente cómo un aumento en la concentración de la disolución de PAA da lugar a una membrana más compacta, con una curva de retención desplazada hacia pesos moleculares menores. Observando esa misma gráfica vemos cómo las PAAs sin modificar a una concentración adecuada son más selectivas (presentan mayores valores de R_i), que las PAAs pertenecientes a esa serie modificadas con PEG-550. Las membranas DDS-IP al 12 %, y DDS-5OH al 15 % presentan un *cut-off* muy próximo o inferior al *cut-off* correspondiente a la membrana de polisulfona comercial, y a la membrana de PAA Trogamid al 15 %. Con respecto a las PAAs-DDS de la serie *meta*, cabe destacar la membrana *m*-TEG, con un *cut-off* de los más bajos encontrados para esta familia.

En la Tabla 2.4 se resumen los principales parámetros para todas las membranas evaluadas.

Tabla 2.4.- Valores obtenidos en las medidas de UF para las membranas evaluadas.

Membrana PAA	η_c (cp)* (DMF)	J_v (l/hm ² bar) Agua	J_v (l/hm ² bar) Alimentación(PEGs)	<i>Cut-off</i> (g/mol) ($R=0.9$)
DDS-IP 12%	40	32	25	5114
DDS-5OH 12%	70	34	12	237000
DDS-5OH 15%	121	15	8	7013
<i>p</i> -TEG 14%	45	48	-	-
<i>p</i> -TEG 17%	84	15	8	-
<i>p</i> -550(50) 14 %	140	749	-	-
<i>p</i> -550(50) 15%	191	127	72	122000
<i>p</i> -550(50) 17%	415	29	17	13750
<i>p</i> -550(100) 19%	90	733	328	-

*Viscosidad cinemática (centipoises) de las disoluciones de *casting* medida mediante un viscosímetro *Broofield*.

Membrana PAA	η_c(cp)* (DMF)	J_v (l/hm²bar) Agua	J_v (l/hm²bar) Alimentación(PEGs)	<i>Cut-off</i> (g/mol) (<i>R</i>=0.9)
PSf ©	-	124	56	5105
Trogamid 15%	233	94	46	8834
<i>m</i> DDS-IP 11%	946	90	-	-
<i>m</i> DDS-IP 12%	1627	58	19	69800
<i>m</i> DDS-5OH 12%	425	43	14	288000
<i>m</i>-TEG 12%	136	180	88	7550
<i>m</i> -550(100) 15%	250	417	-	-

*Viscosidad cinemática (centipoises) de las disoluciones de *casting* medida mediante un viscosímetro *Broofield*.

Poliamidas de mayor peso molecular, o disoluciones más concentradas, dan lugar a disoluciones de mayor viscosidad cinemática (η_c). Un aumento en el valor de η_c no siempre supone un descenso en la permeabilidad de la membrana obtenida, puesto que depende de la estructura porosa final de la misma. La composición química del polímero del que procede la membrana influye en los valores obtenidos en las medidas de UF fundamentalmente si la estructura es muy hidrofílica (PAAs-g-PEG muy modificadas). En esos casos las membranas obtenidas presentan unos valores de J_v más altos que el resto de las membranas evaluadas. El mejor balance permeabilidad-selectividad lo presenta la membrana *m*-TEG al 12 %, constituyendo uno de los mejores resultados obtenidos hasta el momento en las membranas de UF sintetizadas en nuestro grupo de investigación.

En resumen, las diferencias encontradas en los valores de peso molecular de corte de las membranas preparadas pueden atribuirse más al proceso de fabricación y a la naturaleza de las disoluciones preparadas, que a la composición química de los polímeros elegidos, siempre que la estructura no sea muy hidrofílica, en cuyo caso la composición química del polímero comienza a pesar de cara a los valores obtenidos en las medidas de UF. Los valores obtenidos de *cut-off* (< 300000 g/mol) hace que podamos encuadrar estas membranas como verdaderas membranas de UF, que es la aplicación para la que fueron diseñadas. La continuación en el estudio de estos sistemas como membranas de UF y OI permitirá, con toda seguridad, obtener formulaciones a partir de estos polímeros con propiedades mejoradas.

2.c.5.- Caracterización de Membranas

2.c.5.1.- ABSORCIÓN DE AGUA POR INMERSIÓN

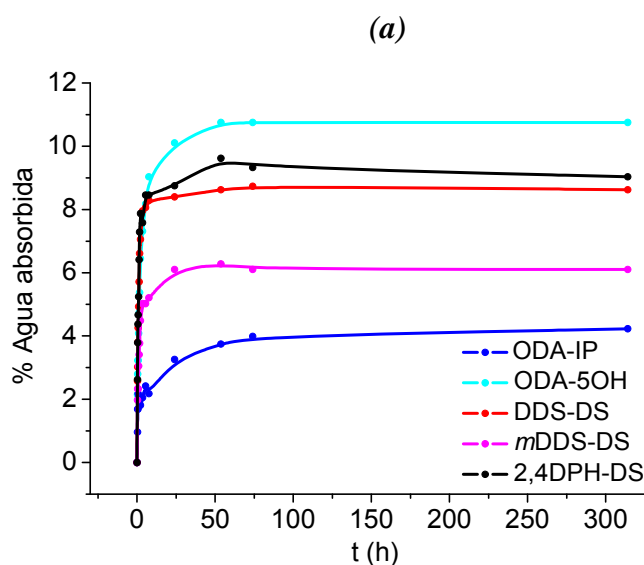
Una vez preparadas las membranas densas de las PAAs sintetizadas, estamos en condiciones de evaluar la hidrofilia de estos polímeros mediante medidas de absorción de agua. La técnica empleada para el análisis de absorción de agua de las películas densas por inmersión en agua, al igual que en el caso de absorción de agua en atmósfera de humedad, es una técnica gravimétrica⁽²²³⁾. Los resultados en algunos casos se pudieron confirmar mediante el uso de TGA⁽²²⁴⁾. En la Tabla 2.5 aparecen los valores de absorción de agua en el equilibrio de todas las muestras evaluadas.

Tabla 2.5.- Porcentajes máximos de absorción de agua alcanzados en atmósfera de humedad controlada y por inmersión.

PAAs-DDS	%Abs _{H₂O} (t)			PAAs	%Abs _{H₂O} (t)
	98%RH ¹	Inmersión ²	InmersiónTGA ²		
DDS-5OH	16.0	10.9	9.9	ODA-IP	4.2
<i>m</i> DDS-5OH	12.2	9.4	8.5	ODA-5OH	10.8
DDS-IP	10.0	6.0	6.8	DDS-DS	8.7
<i>m</i> DDS-IP	8.4	5.6	5.5	<i>m</i> DDS-DS	6.3
¹ <i>t</i> = 90 h ² <i>t</i> = 150 h ³ <i>t</i> = 300 h				2,4DPH-IP	-
⁴ <i>t</i> = 1100 h ⁵ <i>t</i> = 30-70 h ⁶ <i>t</i> = 900 h				2,4DPH-DS	9.6

PAAs-DDS <i>para</i>	%Abs _{H₂O} (t)		PAAs-DDS <i>meta</i>	%Abs _{H₂O} (t)	
	98 % RH ⁴	Inmersión ⁵		98 % RH ⁴	Inmersión ⁶
<i>p</i> -TEG	8.8	5.6	<i>m</i> -TEG	8.8	5.8
<i>p</i> -550(100)	24.1	161.2	<i>m</i> -550(100)	32.1	-
<i>p</i> -550(50)	10.2	17.1	<i>m</i> -550(50)	11.9	67.1
<i>p</i> 1000(100)	44.5	-	<i>m</i> 1000(100)	88.1	-
<i>p</i> -1000(50)	11.9	17.0	<i>m</i> -1000(50)	11.7	29.3
<i>p</i> -1000(25)	9.8	4.9	<i>m</i> -1000(25)	10.1	18.4

En la Figura 2.23 se representan las isotermas de absorción por inmersión a temperatura ambiente de las distintas PAAs analizadas. Comparando estas curvas con las obtenidas para los polímeros en forma de polvo, podemos observar claramente cómo el tiempo necesario para alcanzar el equilibrio absorción-desorción se reduce considerablemente cuando las PAAs se evalúan por inmersión en forma de membranas densas en contacto directo con el agua.



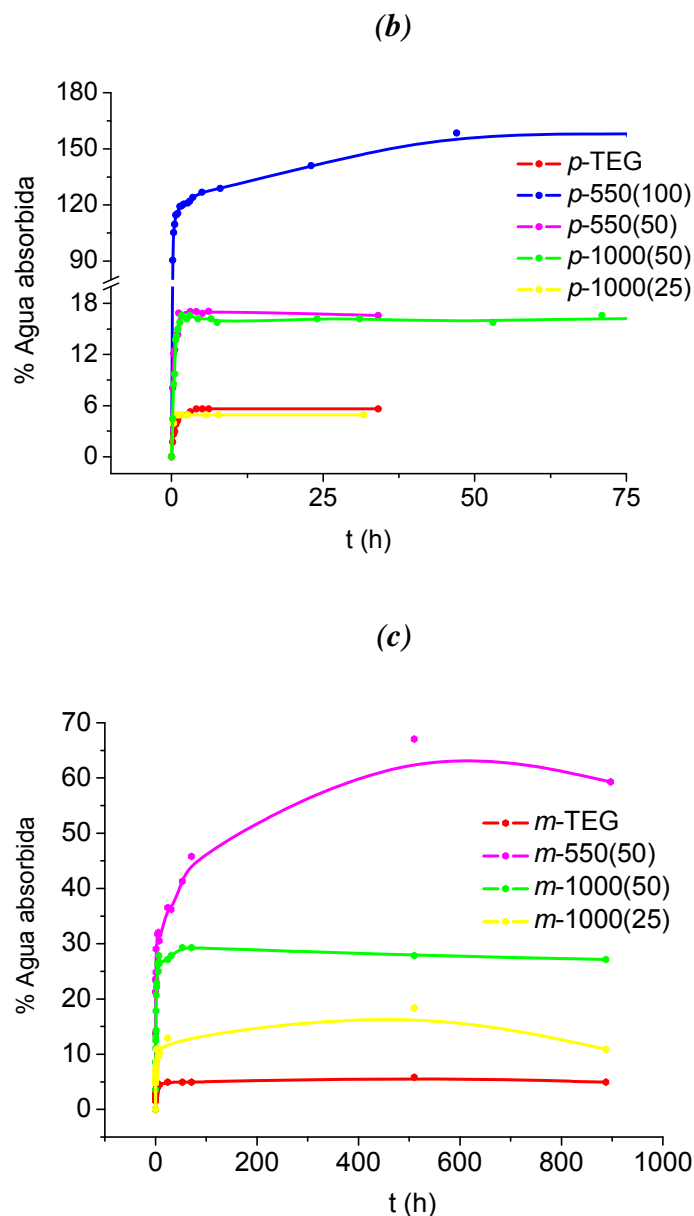


Figura 2.23.- Isotermas de absorción por inmersión en agua de las membranas densas de las PAAs no pertenecientes a la familia DDS (*a*), y de las PAAs-g-PEG (serie *para*: *b*, serie *meta*: *c*)

Cuando la PAA sintetizada presenta un número elevado de unidades $[\text{OCH}_2\text{CH}_2]$, la absorción de agua es mayor cuando el polímero se encuentra en forma de membrana densa en contacto directo con el agua, y aumenta conforme lo hace el contenido de secuencias oxietilénicas. Cuanto más modificada esté la PAA, más rápidamente se hinchan la película densa al sumergirla en agua, y mayor es la pérdida de consistencia mecánica. Por lo demás la absorción de agua en polvo y en película presenta la misma dependencia con la estructura de los polímeros, y por consiguiente todo lo discutido para las PAAs en forma de polvo es válido para las PAAs en forma de membrana densa. Solamente cabe señalar que dentro de las PAAs que no pertenecen a la familia DDS, la ODA-5OH (10.8 % en peso de absorción de agua) y la 2,4DPH-DS (9.6 %) presentan un % de absorción de agua por inmersión

próximo a los máximos alcanzados por las PAAs-DDS sin modificar (DDS-5OH 10.9 %, y *m*DDS-5OH 9.4 %). Este resultado es lógico teniendo en cuenta que son las dos únicas películas de esa familia de PAAs en cuya composición aparecen grupos hidroxilos libres.

Se llevó a cabo un estudio por difracción de RX de las películas densas de PAAs-DDS convenientemente secas. Se observó que no existían diferencias significativas entre los difractogramas obtenidos a partir de los polímeros en forma de película, y los obtenidos a partir de ellos en forma de polvo. Por lo tanto, tal como los resultados extraídos del análisis de RX de las PAAs en forma de polvo permiten justificar la capacidad de absorción de agua en base a la disposición molecular del polímero en cuestión, ese razonamiento puede extrapolarse a las PAAs en forma de película densa.

El mecanismo de absorción/difusión de agua en películas densas es relativamente complejo. Las membranas densas no presentan poros, y el mecanismo de transporte a través de ellas depende de la solubilidad y la difusividad de la molécula transportada^(225,226). La solubilidad tiene que ver con la capacidad que presenta la molécula transportada para interaccionar con los distintos grupos funcionales que forman la estructura química del polímero, y la difusividad se relaciona con el tamaño molecular del permeante y con la fracción de volumen libre de la membrana. En definitiva, son las propiedades intrínsecas del material del que está compuesta la membrana densa las que establecen la *selectividad* (relación entre permeabilidades) y la *permeabilidad* (producto de la solubilidad por la difusividad) en un proceso de separación empleando membranas poliméricas densas.

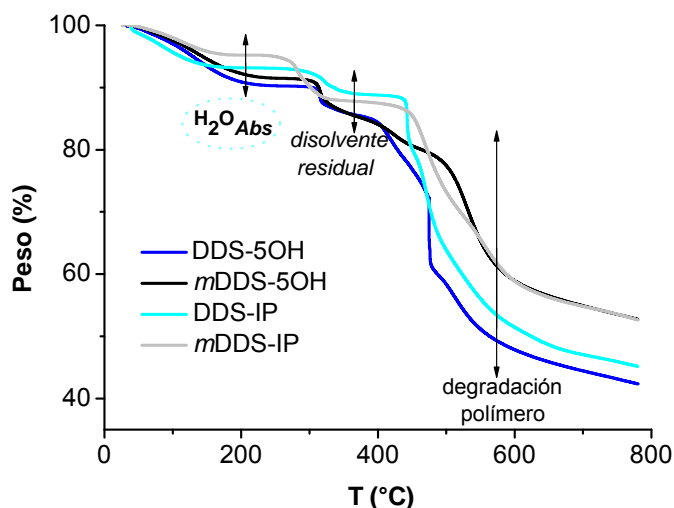


Figura 2.24.- Termogramas tras inmersión de las PAAs-DDS sin modificar.

Cuando se realizaron experimentos de desorción forzada usando una termobalanza, dependiendo del programa de calentamiento empleado, parecen observarse dos saltos de pérdida de peso diferenciados a dos temperaturas distintas (ver Figura 2.25). El primero podemos asignarlo al agua absorbida más cercana a la superficie, ocluida en las zonas más accesibles de la membrana, de tal manera que es la que primero se elimina con el calentamiento. El segundo salto correspondería al agua que ha difundido con más dificultad

a las partes más internas de la membrana. En la Figura 2.24 y Figura 2.25 se han representado a modo de ejemplo los termogramas de las PAAs-DDS sin modificar, y de la PAA modificada *p*-550(50), tras inmersión durante 90 horas.

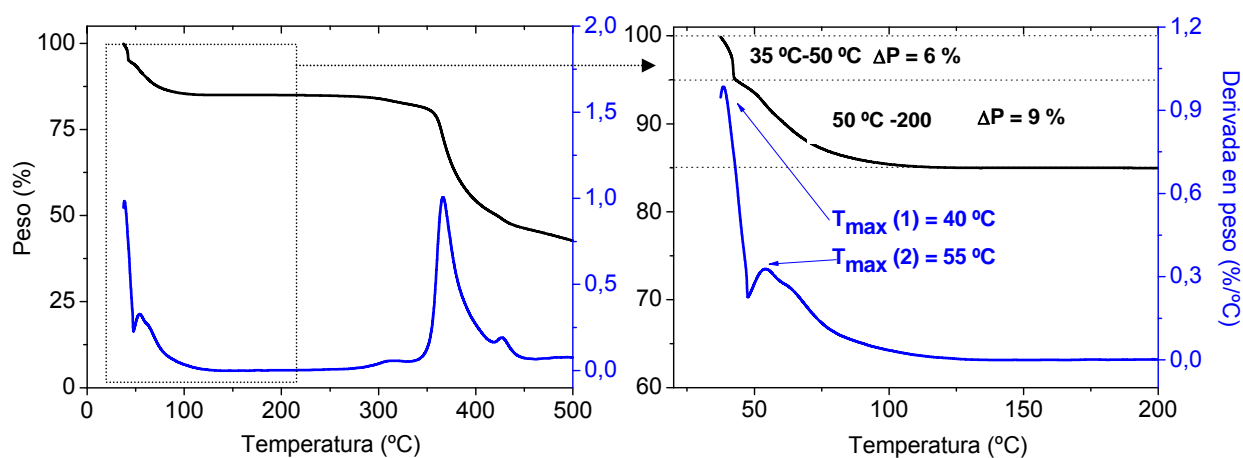
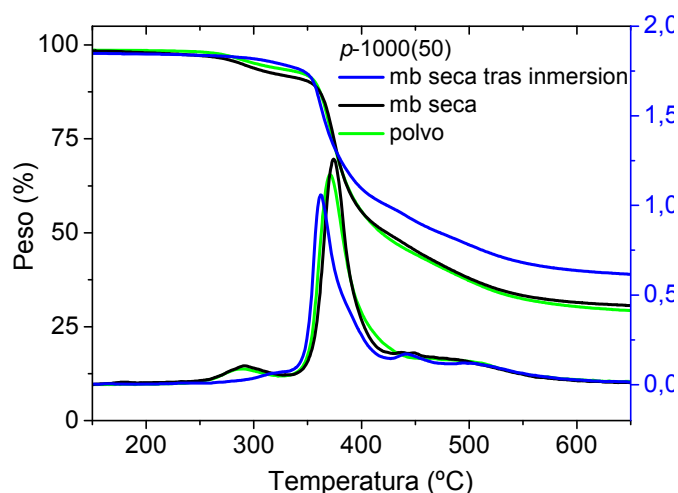


Figura 2.25.- Termograma de la PAA *p*-550(50) tras inmersión, y detalle de los dos saltos de pérdida de agua observados.

Resulta interesante fijar la atención en las curvas de pérdida de peso en los diagramas de TGA correspondientes a las PAAs 1000(50) y 1000(25) en forma de polvo de ambas familias. En los cuatro casos existe un pequeño salto de pérdida de peso previo a la degradación generalizada (la T_{\max} asociada a ese primer escalón para esas PAAs se encuentra en el intervalo 260-300 °C, y el porcentaje de pérdida de peso asociado en cualquiera de los casos es inferior al 7 %). Ya sólo por el % de pérdida de peso sabemos que no corresponde al contenido de PEG incorporado a estos polímeros (superior en cualquier caso al 20 %). Se comprueba que cuando estos polímeros fueron evaluados en forma de membrana densa tras la inmersión en agua, dicha caída desaparece. En la Figura 2.26 se muestran a modo de ejemplo las curvas de TGA de las PAAs *p*- y *m*-1000(50).



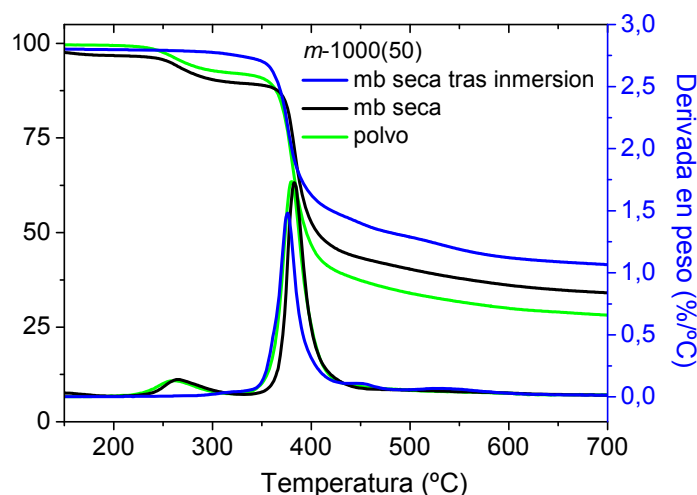


Figura 2.26.- Termogravimetrías de las PAAs-g-PEG-1000(50).

La curva termogravimétrica de la membrana seca tras inmersión no presenta ese salto adicional, lo que nos lleva a pensar que debe corresponder a algún tipo de impureza residual que desaparece al estar el polímero en forma de membrana un tiempo suficiente en contacto directo con el agua. Además, el % de pérdida de peso correspondiente al segundo escalón en el polvo es prácticamente idéntico al salto del único escalón en la membrana seca tras inmersión, lo que apoya la teoría de que ese primer escalón del polímero no corresponde a la fragmentación de la cadena polimérica. Podemos afirmar que no es disolvente, ya que se identificaron los saltos de disolvente residual por TGA acoplado a un espectrómetro de masas: el agua se pierde a temperaturas inferiores a los 200 °C, y el polímero en forma de polvo no contiene disolvente residual. Nos inclinamos a pensar que esas pérdidas puedan corresponder a oligómeros presentes en el PEG-1000 no eliminados durante la purificación de los polímeros. Al introducir el polímero en forma de membrana densa un tiempo lo suficientemente elevado en agua, se establece una competencia de enlaces de hidrógeno entre los grupos polares de las PAAs con las moléculas de agua, y con las cadenas de PEG residual, consiguiendo finalmente la difusión del PEG al exterior de la membrana.

En los casos ya mencionados de las PAAs de la familia DDS 100 % modificadas con PEG-550 y PEG-1000 (a excepción de la PAA *p*-550(100)), las membranas densas obtenidas carecen de consistencia mecánica debido a su baja T_g ; aún así se probó su inmersión en agua, lo que condujo a la completa solubilización de la membrana con el tiempo. Este resultado impide conseguir futuras membranas porosas de UF a partir de estas estructuras tal cual han sido obtenidas, pero abre el campo para su uso en otro tipo de aplicaciones, o como membranas porosas para tratamiento de aguas tras un conveniente proceso de entrecruzamiento.

2.c.5.2.- ÁNGULOS DE CONTACTO

La caracterización de la superficie química es crucial en ciencia y tecnología de membranas. La energía libre superficial permite interpretar los fenómenos de mojabilidad y adhesión en los que intervienen interfases, que se encuentran íntimamente relacionados con las interacciones intermoleculares que pueden establecerse en la interfase entre la superficie y el medio que las rodea. En materiales sólidos se puede recurrir a evaluar las interacciones entre el material y diversos líquidos para realizar una estimación de su energía superficial. La medida de ángulos de contacto permite establecer la mojabilidad de una superficie ideal, proporcionando una medida indirecta de su hidrofilia superficial. Con esta técnica es posible separar las propiedades intrínsecas del polímero que forma la membrana, de las variaciones aparentes, entendiendo por éstas las inducidas por la rugosidad superficial y alteraciones morfológicas de la superficie durante la medida. La técnica de ángulos de contacto se ha revelado como una de las técnicas más fáciles, cómodas, y rápidas, para la determinación de las propiedades superficiales de un sólido, encontrándose ampliamente respaldada por la bibliografía⁽²²⁷⁻²²⁹⁾.

Se ha observado que, en la mayoría de casos, un líquido depositado sobre un sólido no moja, sino que permanece como una gota, formando un ángulo de contacto entre las fases sólida y líquida. Energéticamente, las moléculas situadas en la superficie de un líquido tienen una mayor energía promedio que las situadas en el interior, por lo tanto la tendencia del sistema será disminuir la energía total, y ello se logra disminuyendo el número de moléculas situadas en la superficie, de ahí la reducción de área hasta el mínimo posible. Cuanto menor sea el ángulo de contacto que forma una gota de agua con la superficie de una membrana, mayor será la hidrofilia superficial de la misma. Los resultados obtenidos (Tabla 2.6) confirman que, dentro de la familia de PAAs-DDS sin modificar, la poliamida DDS-5OH es la más hidrofílica por presentar el valor más bajo de ángulo de contacto, tanto en forma de membrana densa como en forma de membrana porosa de UF, resultado coherente con los valores de absorción de agua obtenidos. El mayor ángulo corresponde a *m*DDS-IP, confirmando su menor hidrofilia.

Tabla 2.6.- Valores de ángulos de contacto obtenidos para las membranas de PAA-DDS sin modificar.

Polímero	(°) ¹	(°) ²
DDS-5OH	71.1 ± 0.1	67.6 ± 2.9
<i>m</i>DDS-5OH	90.0 ± 0.1	68.2 ± 3.8
DDS-IP	85.9 ± 0.2	71.5 ± 1.8
<i>m</i>DDS-IP	97.1 ± 0.2	75.8 ± 3.8
Trogamid	-	88.4 ± 3.7

¹ ángulo de contacto de la membrana densa obtenida por *casting*: 8 % (p/p) en DMF.

² ángulo de contacto de la membrana porosa obtenida por *inversión de fase*: al 12 % (p/p) en DMF, excepto para la Trogamid cuya concentración es al 15 % (p/p) en DMF.

Como la morfología juega un papel muy importante en las propiedades de mojabilidad de las membranas, es difícil comparar los valores obtenidos a partir de nuestros filmes densos de poliamida con los valores que se obtienen para estos mismos polímeros en forma de membrana porosa convenientemente seca. No obstante, en el caso de la familia de PAAs-DDS sin modificar, donde se ha evaluado este parámetro con los polímeros en forma de membrana densa y porosa, existe una concordancia en la mayor o menor hidrofilia en ambas series.

2.c.5.3.- MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM)

La técnica de SEM proporciona, gracias a su gran resolución, un método simple para la caracterización e investigación de la morfología de las membranas poliméricas porosas. Se basa en la incidencia de electrones de elevada energía (electrones primarios) sobre una muestra de membrana polimérica, provocando la reflexión de otros electrones por parte de la misma (electrones secundarios). Los electrones secundarios son liberados por los átomos que se encuentran en la superficie microografiada del material (la superficie o el corte transversal de la membrana), y dan lugar a la imagen o micrografía de la misma. Dependiendo del tipo de polímero y voltaje empleado, el haz de electrones primarios de elevada energía puede dañar la membrana polimérica; para evitarlo se cubre la muestra con una fina capa conductora, normalmente de oro. De ahí que la preparación de la muestra en esta técnica sea de vital importancia.

En las membranas densas de PAA sintetizadas, se recurrió a esta técnica para comprobar la ausencia de poros o irregularidades en la superficie de las mismas. Con respecto a las membranas asimétricas porosas de PAA, por SEM se ha podido apreciar que, a igualdad de condiciones de preparación, la capa de polímero que queda depositada sobre el tejido presenta un menor espesor y una estructura menos definida cuanto mayor es la modificación de la PAA, hasta el punto de no distinguirse la capa de poliamida de la de tejido en membranas con un alto contenido en secuencias oxietilénicas (*p*-550(100), *m*-550(100), etc.). A través de las micrografías por SEM de la superficie de las membranas porosas preparadas podemos inferir que, cuanto menos modificada está la PAA, más uniforme se aprecia su superficie (Figura 2.27), al igual que cuanto mayor es la concentración de la disolución de polímero empleada (Figura 2.28).

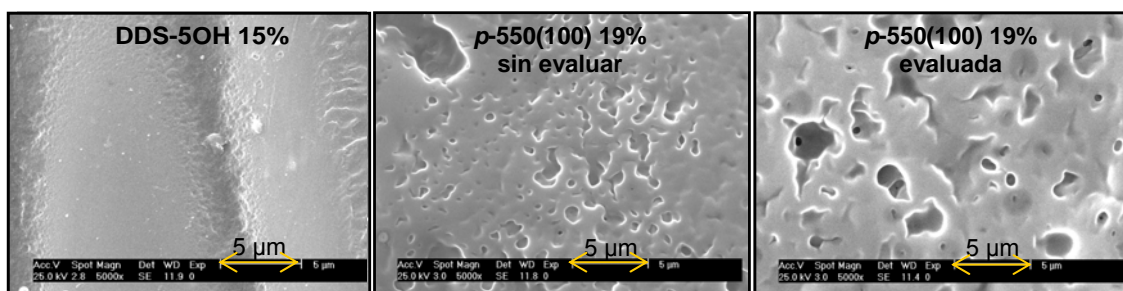


Figura 2.27.- Micrografías de la superficie de dos membranas derivadas de la diamina DDS.

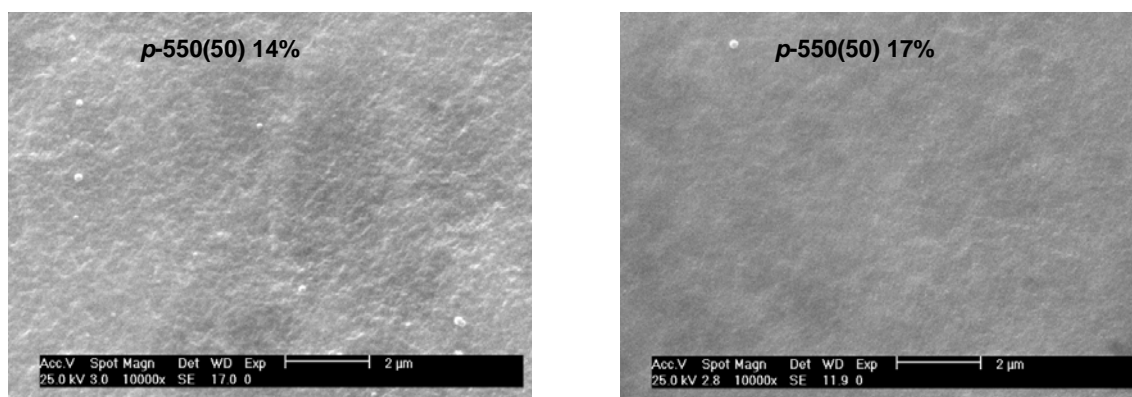


Figura 2.28.- Micrografías de la superficie de dos membranas a distintas concentraciones de disolución de la *p*-550(50).

También se comprueba que cuanto mayor es el flujo de permeado de la membrana, menos homogénea parece su superficie (Figura 2.29). Por último, en la Figura 2.30, se muestra a modo de ejemplo una micrografía de la superficie de una membrana de *m*DDS-5OH al 12% con alto contenido en depósito de contaminantes.

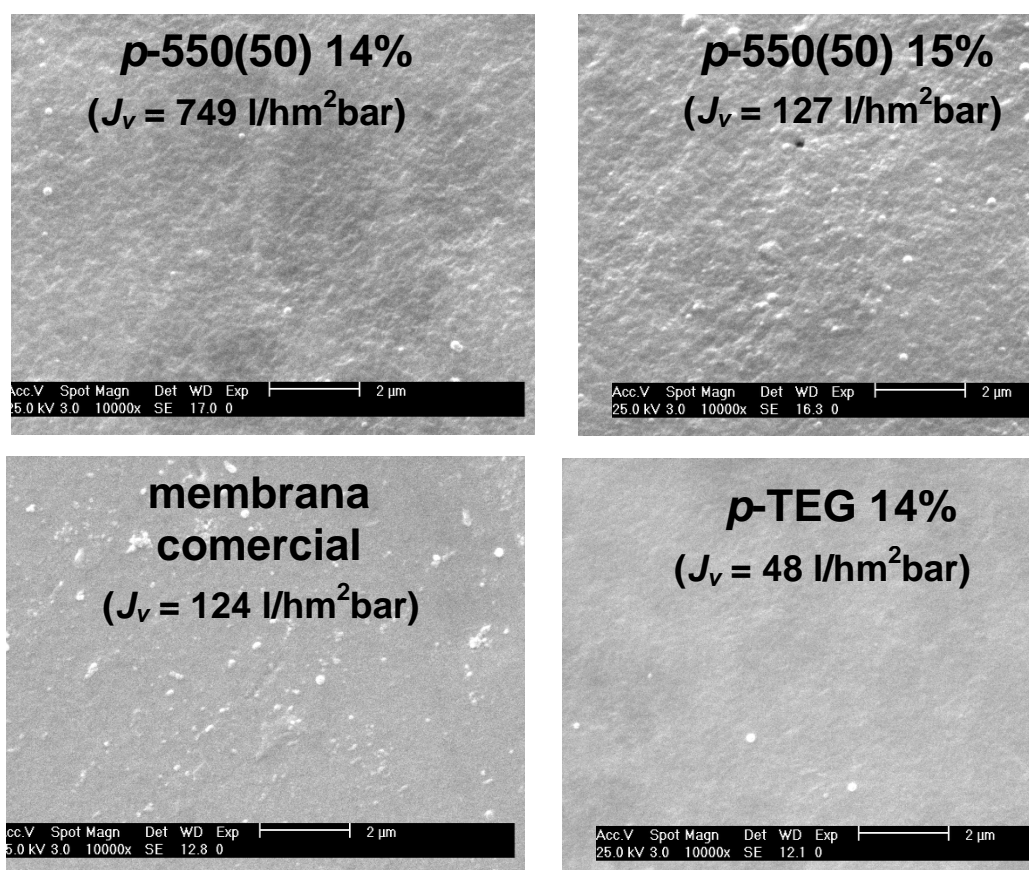


Figura 2.29.- Micrografías de la superficie de distintas membranas porosas.

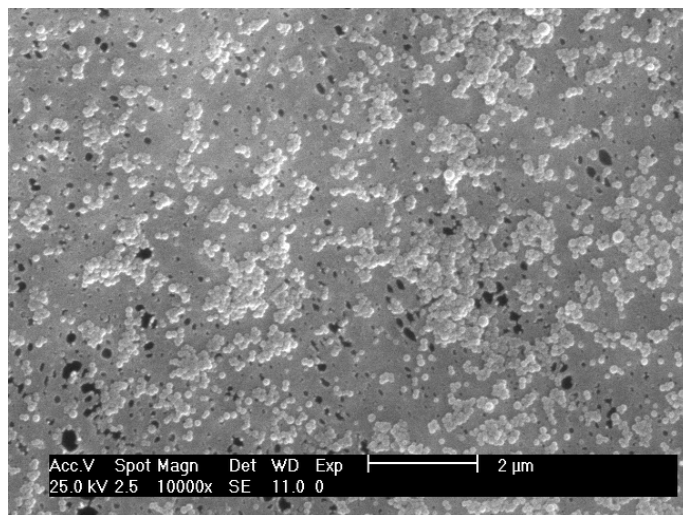


Figura 2.30.- Micrografía de la superficie de la membrana evaluada *mDDS-5OH* al 12 %.

Mediante las micrografías de SEM del corte transversal de las membranas se puede apreciar el tamaño de poro y la estructura que presenta, pero no resulta obvio relacionar estos parámetros con el flujo de permeado (Figura 2.31)⁽²³⁰⁻²³²⁾.

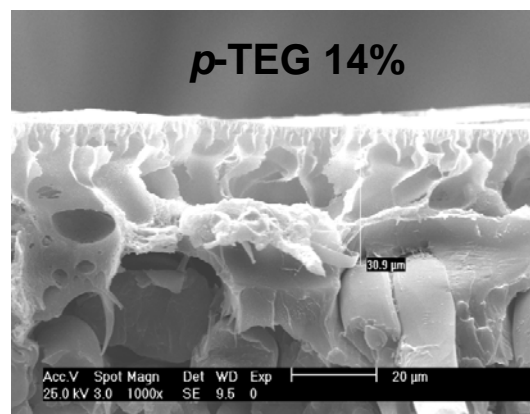
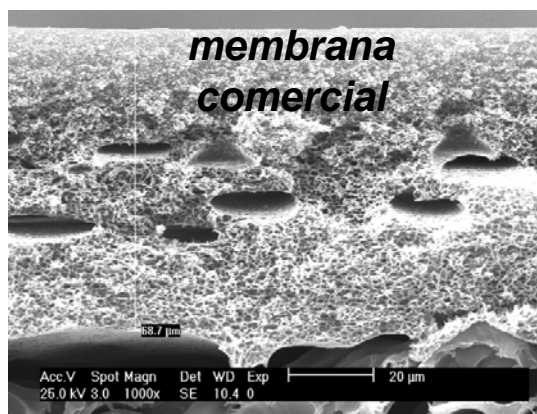
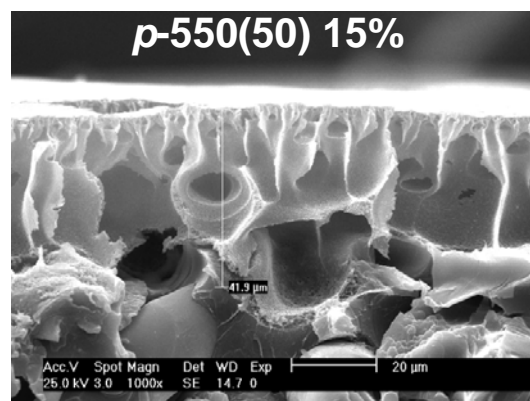
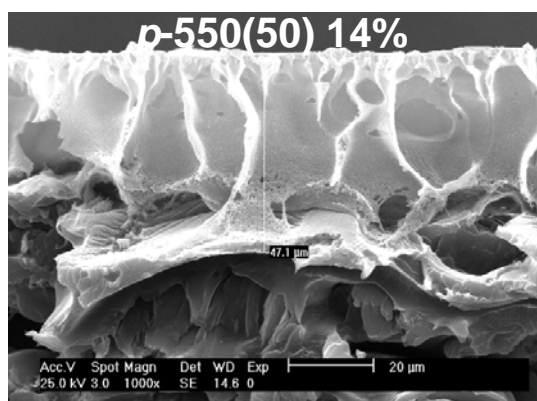


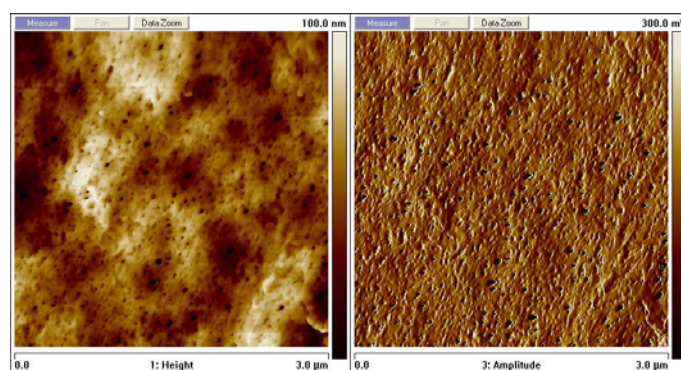
Figura 2.31.- Micrografías del corte transversal de distintas membranas porosas.

2.c.5.4.- MICROSCOPIA DE FUERZA ATÓMICA (AFM)

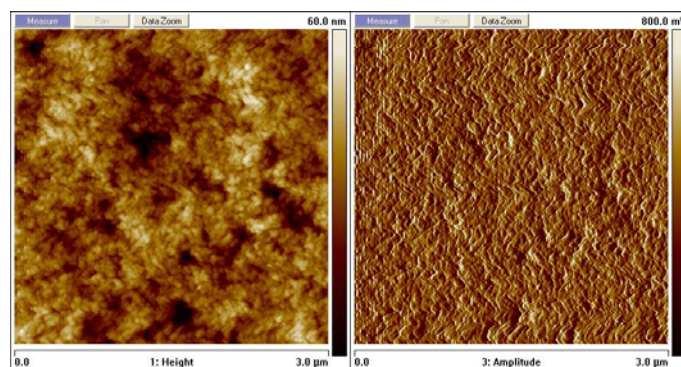
La microscopía de fuerza atómica (AFM) es una herramienta de gran potencial para ser aplicada en el análisis de superficies de membranas, permite evaluar la medida y distribución en el tamaños de los poros a escala nanométrica, la morfología y rugosidad de la superficie analizada, así como la obtención de imágenes en tres dimensiones, características que no podemos observar con otras técnicas microscópicas^(233,234). En AFM una pequeña punta (*tip*) recorre la superficie de la muestra a analizar al mismo tiempo que se mueve verticalmente de acuerdo con sus interacciones con la muestra, sin necesidad de que ésta sea conductora.

Mediante AFM se llevó a cabo una caracterización preliminar de la estructura de la superficie de algunas de las membranas asimétricas porosas preparadas:

En las imágenes topográficas bidimensionales de AFM, correspondientes a un campo de barrido de 3.0 μm (Figura 2.32), se observan diferencias notables en la estructura de la superficie activa de las membranas: mientras que en las membranas no modificadas DDS-5OH y DDS-IP, los poros superficiales se aprecian con bastante claridad, en las membranas modificadas *p*-TEG, y *p*-550(100), se pueden observar una serie de canales que aparecen como zonas más oscuras en la estructura superficial de la membrana, siendo difícil hablar de poros reales, y considerándolos más bien como intersticios en la matriz polimérica.



DDS-5OH 15 %



DDS-IPA 15 %

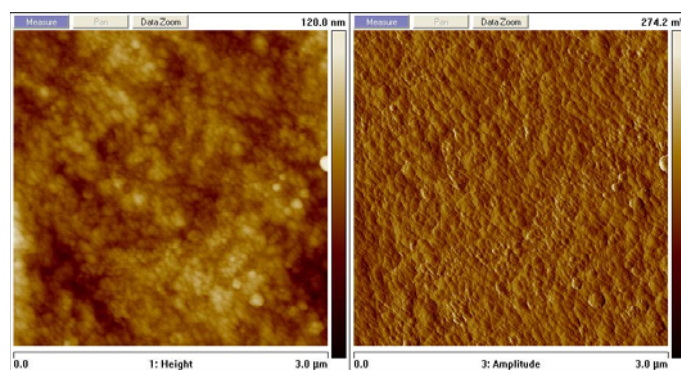
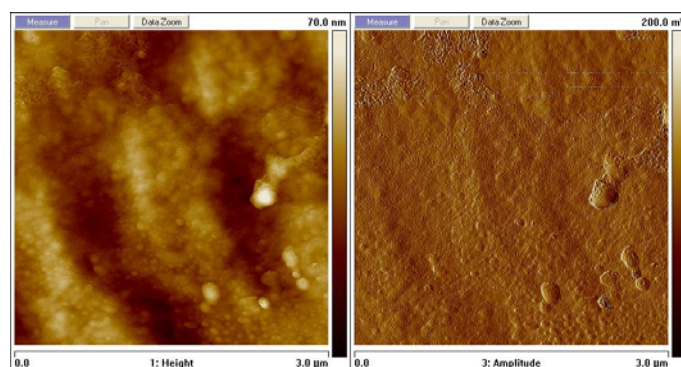
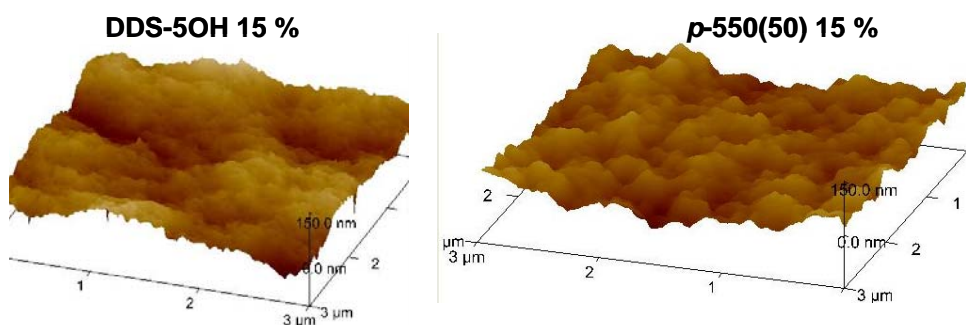
**p-TEG 14 %****p-550(100) 19 %**

Figura 2.32.- Micrografías bidimensionales por AFM de distintas membranas porosas de PAA (concentración en % (p/p) en DMF).

De las imágenes de AFM se pueden obtener parámetros como la rugosidad superficial (el área superficial se maximiza al incrementarse la rugosidad superficial). La rugosidad media, R_a , se define como: $R_a = (1/n) \cdot \sum [Z_i - Z_m]$, siendo n el número total de puntos en la matriz de la imagen, Z_i , la altura del *tip* sobre la línea base o nivel de referencia en cada punto, y Z_m , el valor medio de los distintos Z_i obtenidos en la muestra analizada. También se puede calcular R_q , la rugosidad cuadrática media, que representa el promedio de las desviaciones cuadráticas respecto a la altura media. R_a y R_q dependen del tamaño de la muestra microografiada.



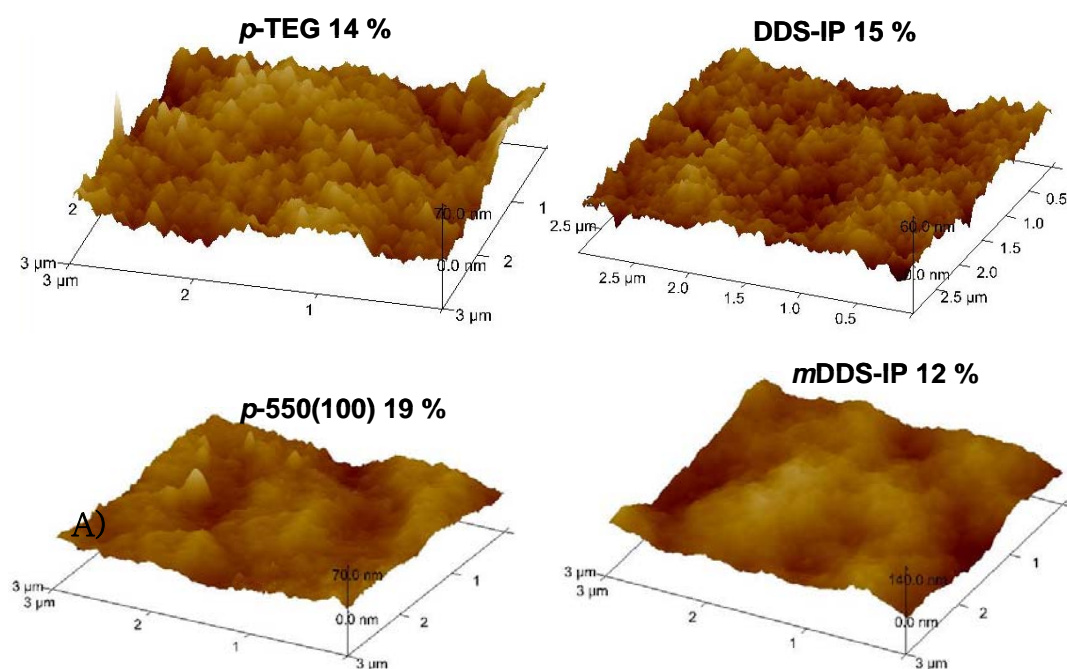


Figura 2.33.- Micrografías tridimensionales por AFM de distintas membranas porosas de PAA (concentración en % (p/p) en DMF).

Según las imágenes tridimensionales de AFM (Figura 2.33), la superficie de las membranas presenta cambios de rugosidad, cuantificables a nivel nanométrico (Tabla 2.7).

Tabla 2.7.- Datos de rugosidad superficial de distintas membranas porosas de PAA.

PAA	R_a /nm	R_q /nm	PAA	R_a /nm	R_q /nm
DDS-5OH 15%	18.2	22.8	<i>p</i> -TEG 14%	9.0	11.5
DDS-IP 15%	6.7	8.7	<i>p</i> -550(50) 15%	14.5	18.2
<i>m</i> DDS-IP 12%	17.0	21.1	<i>p</i> -550(100) 19%	6.7	8.3

En este estudio preliminar de AFM resulta difícil relacionar los datos de rugosidad superficial obtenidos para las distintas membranas analizadas, con la estructura química de la PAA en cuestión, y con sus flujos de permeado. Una futura caracterización estructural más detallada de las membranas asimétricas porosas obtenidas a partir de estas estructuras de PAA-*g*-PEG, podrá sin lugar a dudas definir más específicamente la relación existente entre la estructura de la membrana, su composición química, y sus parámetros de permeabilidad y selectividad.

CONCLUSIONES

1. Se ha comprobado tras un pormenorizado estudio de las condiciones de reacción, que es posible sintetizar con elevados rendimientos PAAs lineales de alto peso molecular a partir de monómeros trifuncionales mediante policondensación en disolución a baja temperatura aplicando el método de disolución a baja temperatura con sililación *in situ*, o mediante policondensación en disolución a elevada temperatura a través del *método de Yamazaki-Higashi*.
2. Mediante un estudio experimental de la reacción de policondensación fosforilante, es posible fijar los parámetros que más influyen en el peso molecular del polímero obtenido, y en base a ello diseñar rutas sintéticas para la obtención de PAAs de peso molecular suficiente a partir de diaminas de bajo *pKa*, como las diaminas difenilsulfona (DDS, y *m*DDS).
3. La síntesis de poliisofталамidas homólogas, con y sin grupos hidroxilo en posición 5 del anillo del ácido isoftálico, permite estudiar la influencia del grupo –OH libre, de carácter hidrofílico, sobre las propiedades de estos polímeros, comprobándose que su presencia rebaja la estabilidad térmica del polímero, pero aumenta su temperatura de transición vítrea, así como su capacidad de absorción de agua.
4. Se ha comprobado con carácter general que la derivatización de PEG monometil éter de distinto peso molecular a PEG monometil éter clorado (Cl-PEG) se puede llevar a cabo mediante un método de síntesis sencillo y de alto rendimiento. Se sintetizaron tres cloruros derivados de tres polietilenglicoles de diferentes pesos moleculares (100, 550, y 1000 Da) con rendimientos prácticamente cuantitativos, y manteniendo en todos los casos el peso molecular (promedio para el CIPEG-550, y CIPEG-1000) del PEG de partida.
5. Se pueden modificar PAAs que tienen –OH libres por reacción con Cl-PEGs de distinto peso molecular, mediante una reacción de sustitución nucleofílica que conduce a grados de modificación prácticamente igual a los teóricos en la mayoría de los casos. La reacción de modificación conduce a estructuras macromoleculares que se pueden identificar como copolímeros PAA-g-PEG. Este proceso ha permitido la modificación directamente sobre la estructura de las poliisofталамidas DDS-5OH, y *m*DDS-5OH, consiguiendo incorporar cadenas de 3, 12, y 26 unidades oxietilénicas en distintos grados de modificación. Se consiguieron aislar con elevado grado de pureza 12 copolímeros PAA-g-PEG con el porcentaje de modificación requerido, pudiéndose cuantificar dicho porcentaje mediante un minucioso análisis de sus espectros de ¹H-RMN.
6. La modificación de las hidroxipolisofталамidas DDS-5OH, y *m*DDS-5OH, permite estudiar la influencia sobre sus propiedades de dos factores decisivos: 1) la

composición química de la PAA, y 2) la isomería espacial en las cadenas macromoleculares de estos dos polímeros.

7. La composición química de las distintas PAAs sintetizadas influye directamente en sus propiedades, y en particular en la hidrofilia. Se comprobó que un aumento en el contenido de secuencias oxietilénicas incorporadas reduce la estabilidad térmica del material, así como su temperatura de transición vítrea, incrementando notablemente el carácter hidrofílico del polímero modificado. En los copolímeros de PAA-g-PEG más modificados, se llegaron a alcanzar porcentajes de absorción de agua en atmósfera de humedad controlada del 98 % *RH* de hasta 50-90 % en peso. Por inmersión del material en forma de película incluso se llegó a superar el 100 % de absorción de agua para la PAA *p*-550(100), cuyo comportamiento en agua se asemeja al de un hidrogel.
8. El estudio del orden molecular en estado sólido de estos polímeros mediante difracción de rayos X permite justificar su mayor o menor capacidad de absorción de agua: 1) cuando la poliisofalamida deriva de la diamina DDS y no está modificada, su estructura presenta dos máximos en el halo amorfo de su difractograma, uno de ellos correspondiente a una distancia intercadena mayor que la que presentan las poliisofalamidas que contienen a la *m*DDS, lo que justifica la mayor hidrofilia de las PAAs derivadas de la *para*-diaminodifenilsulfona. 2) En las PAAs-g-PEG ocurre lo contrario, los difractogramas de las *m*DDS5OH-g-PEG presentan un pequeño hombro a ángulos bajos, que permite justificar los mayores valores de absorción de agua en estas PAAs en comparación con sus isómeras DDS5OH-g-PEG.
9. Todos los polímeros y copolímeros sintetizados tienen un peso molecular promedio suficiente para dar membranas densas de buenas propiedades mecánicas, y membranas asimétricas porosas.
10. Las PAAs-g-PEG resultaron solubles en disolventes orgánicos comunes, y las muy modificadas se solubilizan incluso en agua o mezclas alcohol/agua, constituyendo un resultado de gran importancia si tenemos en cuenta que las resinas de PAA que se emplean como recubrimientos o adhesivos en un gran número de aplicaciones, siempre llevan asociado el problema de su escasa solubilidad en disolventes no agresivos. Además, los disolventes habitualmente empleados para procesar las PAAs en forma de membrana suelen presentar elevados puntos de ebullición; en consecuencia su eliminación suele ser dificultosa, lenta, y en la mayoría de las ocasiones incompleta.
11. Se comprobó que las condiciones de fabricación de membranas asimétricas porosas mediante el método convencional de *inversión de fase* por vía húmeda

(concentración de la disolución de polímero, tiempo de evaporación, temperatura del baño de coagulación, etc.), influyen decisivamente en la estructura final de la membrana.

12. Todas las membranas obtenidas presentan un buen comportamiento en condiciones de UF, con altos flujos de permeado y cortos tiempos de estabilización. Se comprobó, como era de esperar, que un aumento en el contenido de secuencias $[\text{OCH}_2\text{CH}_2]$ incorporadas en las PAAs-g-PEG incrementa notablemente el flujo transmembrana, llegándose en los copolímeros más modificados a valores muy elevados, del orden de 200-400 l/hm²bar. La estructura química del polímero a partir del cual se obtiene la membrana influye en su balance permeabilidad-selectividad, pero es la morfología de la membrana el factor que más influencia tiene sobre sus propiedades en operaciones de ultrafiltración.
13. Aunque la permeabilidad y la selectividad son dos parámetros inversamente proporcionales, se pueden preparar membranas asimétricas porosas a partir de alguno de los polímeros sintetizados con un balance competitivo como membranas de UF. Membranas de PAA *m*-TEG presenta un flujo de permeado más elevado que el flujo de una membrana de UF de polisulfona comercial: 180 l/hm²bar, frente a los 120 l/hm²bar de la membrana comercial, mientras mantienen un peso molecular de corte muy similar: 7500 g/mol, frente a los 5100 g/mol para la membrana comercial. En definitiva, la propuesta de modificación química con PEGs como sustituyentes laterales de las PAAs sintetizadas mejora sustancialmente los valores de permeabilidad, pudiéndose conseguir membranas de UF de altas prestaciones.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. V. Abetz, T. Brinkmann, M. Dijkstra, K. Ebert, D. Fritsch, K. Ohlrogge, D. Paul, K.V. Peinemann, S. P. Nunes, N. Scharnagl, M. Schossig, *Adv. Eng. Mat.* 2006, 8, 328-358.
2. F. Macedonio, E. Drioli, *Membrane Water Treatment* 2010, 1, 75-81.
3. J. M. García, F. C. García, F. Serna, J. L. de la Peña. *High performance aromatic polyamides*. *Prog. Polym. Sci.* 2010, 35, 623-686.
4. M. Trigo-López, P. Estévez, N. San-José, A. Gómez-Valdemoro, F. C. García, F. Sena, et al., *Recent patents on aromatic polyamides*. *Recent Patents Mater. Sci.* 2009, 2, 190–208.
5. M. A. Kakimoto, M. Yoneyam, Y. Imai, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* 1988, 26, 149.
6. A. E. Lozano, J. G. de la Campa, J. de Abajo, *Makromol. Chem. Rapid Commun.* 1990, 11, 471.
7. A. E. Lozano, J. de Abajo, J. G. de la Campa, J. Preston, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* 1995, 33, 1987.
8. D.-J. Liaw, B.-Y. Liaw, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* 1999, 37, 2791.
9. A. E. Lozano, J. de Abajo, J. G. de la Campa, J. Preston, *Polymer* 1994, 35, 873.
10. J. de Abajo, J. G. de la Campa, A. Lozano, J. Preston. *Polyisophthalamides. Thermal Stability Enhancement by Pendant Groups*. *Polymeric Materials Encyclopedia*, Vol. 8, J. C. Salamone, Ed., CRC Press, Boca Raton 1996, p. 6331.
11. J. C. Alvarez, J. G. de la Campa, A. E. Lozano, J. de Abajo. *Thermal and Mechanical Properties of Halogen-Containing Aromatic Polyamides*. *Macromol. Chem. Phys.* 2001, 16, 202.
12. Y. S. Negi, U. Razdan, V. Saran. *Soluble aromatic polyamides*. *JMS-Rev. Macromol. Chem. Phys.* 1999, C39, 391–403.
13. J. M. García, F. García, R. Sanz, J. de Abajo. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* 2001, 39, 1825.
14. J. F. Espeso, E. Ferrero, J. G. de la Campa, A. E. Lozano, J. de Abajo. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* 2001, 39, 475.
15. I. V. Calderón, F. C. García, J. L. de la Peña, E. M. Maya, J. M. García. *Synthesis and characterization of new aromatic polyamides bearing crown ethers or their dipodal counter parts in the pendant structure*. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* 2006, 44, 2270-2281.
16. S. Konagaya, M. Tokai. *Synthesis of ternary copolyamides from aromatic diamine(m.phenylenediamine, diaminodiphenylsulfone), aromatic diamine with carboxyl or sulfonic group, and iso- or terephthaloyl chloride*. *J. Appl. Polym. Sci.* 2000, 76, 913-920.
17. S. Konagaya, M. Tokai, H. Kuzumoto. *Reverse osmosis performance and chlorine resistance of new ternary aromatic copolyamides comprising 3,3'-diaminodiphenylsulfone and comonomer with a carboxyl group*. *J. Appl. Polym. Sci.* 2001, 80, 505-513.
18. J. Y. Park, M. H. Acar, A. Akthakul, W. Kuhlman, A. M. Mayes. *Polysulfone-g-PEG graft copolymers for surface modification of polysulfone membranes*. *Biomaterials*. 2006, 856-865. A. Asatekin, E. A. Olivetti, A. M. Mayes. *Fouling resistant, high flux*

- nanofiltration membranas from polyacrylonitrile-g-PEG*. J. Membr. Sci. 2009, 332, 6-12.
19. J. J. Ferreiro, J. G. de la Campa, A. E. Lozano, J. de Abajo, J. Preston. *Effect of PEO moieties on properties of polyisophthalamides*. J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem. 2007, 45, 4671-4683.
 20. D. Husken, J. Feijon, R. J. Gaymans. *Surface properties of PEO-based segmented block copolymers with monodisperse hard segments*. J. Appl. Polym. Sci. 2009, 114, 1264-1269.
 21. V. Calderon, G. Schwarz, F. García, M. J. Tapia, A. M. J. Valente, H. D. Burnows, J. M. Garcia. *Synthesis and characterization of new aromatic polyamides bearing crown ethers and acyclic ethylene oxide units in the pendant structure. III*. J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem. 2006, 44, 6252-6269.
 22. D. Husken, R. J. Gaymans. *The tensile properties of poly(ethylene oxide) based segmented block polymers in the dry and wet state*. J. Mater. Sci. 2009, 44, 2656-2664.
 23. A. Arun, R. J. Gaymans. *Hydrophilic poly(ethylene oxide)-aramide segmented block copolymers*. Europ. Polym. J. 2009, 45, 2858-2866.
 24. V. Ayala, D. Muñoz, A. E. Lozano, J. G. de la Campa, J. de Abajo. *Synthesis, characterization, and properties of new sequenced polyetheramides*. J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem. 2006, 44, 1414-1423.
 25. J. M. García, J. G. de la Campa, J. de Abajo. *Aliphatic-aromatic poly(ether amide)s containing oxyethylene units. Synthesis and characterization*. J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem. 1996, 34, 659-667.
 26. M. Bernhard, J. P. Enbeler, S. Zok, T. P. Knepper. *Aerobic biodegradation of PEG of different molecular weight in waste-water and sea-water*. Water Research. 2008, 42, 4791-4801.
 27. G. Maglio, P. Maglio, A. Olvia, R. Palumbo. *Polyamides containing α -aminoacids and hydrophilic oxyethylene groups along the chain*. Polymer Bulletin. 1999, 43, 191-198.
 28. L. H. Sperling. *Introduction to physical polymer science*. Wiley-Interscience. John Wiley and Sons, Inc. 2006
 29. H. G. Elias. *An Introduction to Polymer Science*. VCH Publishers, New York. 1997.
 30. T. Curtius; F. Goebel, *J. Prakt. Chem.*, 1988, 37, 150.
 31. V. V. Korshak, S. V. Vinogradov, U. Ban-Yuan. *Heterochain polyesters-XLIII. Synthesis of phosphorous-containing polyamide esters by interfacial polycondensation*. Vysokomol. Soedin. 1963, 5, 7, 969-975.
 32. T. Skwarski, J. Ratajczyk. *Effect of basicity of diamines on the synthesis of aromatic polyamides in the dispersion polycondensation process*. Inst. Kunstfasern, Tech. Univ. Lodz, Acta Polymerica. 1987, 38, 7, 425-429.
 33. P.W. Morgan, *Condensation polymers: by interfacial and solution methods*. Interscience, Nueva York, 1965.
 34. L. Vollbracht, *Aromatic polyamides by comprehensive polymer science*. C. Booth, C. Price; ed., Vol. 5, 375, Pergamon Press, Oxford, 1989.
 35. J. Preston. *Aromatic polyamides*. H. F. Mark, N. M. Bikales, C. G. Overberger, G. Menges, editors. *Encyclopedia of polymer science and engineering*, vol. 11. New York: John Wiley & Sons, Inc. 1988. p. 381-389.

36. a) M. Katz. J. Polym. Sci. 1959, 40, 337. b) V. E. Shashoua, W. M. Eareckson. J. Polym. Sci. 1959, 40, 343. c) C. W. Stephens. J. Polym. Sci. 1959, 40, 359. d) E. L. Wittbecker. J. Polym. Sci. 1959, 40, 367. e) J. R. Schaejgen, F. H. Koontz, R. F. Tietz. J. Polym. Sci. 1959, 40, 377.
37. J. M. García, J. C. Álvarez, J. G. de la Campa, J. de Abajo. *Synthesis and characterization of aliphatic-aromatic poly(ether amide)s*. Macromol. Chem. Phys. 1997, 198, 727–737.
38. J. Preston. *Aromatic polyamides*. H. F. Mark, N. M. Bikales, C. G. Overberger, G. Menges, editors. Encyclopedia of polymer science and engineering 11. New York: John Wiley & Sons, Inc. 1988, 381–389.
39. S. L. Kwolek, P. W. Morgan, J. R. Shaefgen, L. W. Gulrich. Macromolecules. 1977, 10, 1390.
40. N. V. Mikhailov, V. I. Maiboroba, S. S. Nikolaeva. J. Polym. Sci. 1962, 3, 211.
41. M. Frankel, Y. Liwschitzky, A. Zilkha. Experientia. 1953, 9, 179.
42. M. Frankel, Y. Liwschitzky, A. Zilkha. J. Am. Chem. Soc. 1954, 76, 2814.
43. S. Mallakpour, A. Zadehnazari. *Advances in synthetic optically active condensation polymers-A review*. eXPRESS Polymer Letters. 2011, 5, 2, 142–181.
44. M. Medhi, A. S. Patil, M. R. Halhalli. *Novel poly(amide-hydrazide)s and copoly(amide-hydrazide)s from bis-(4-aminobenzyl) hydrazide and aromatic diacid chlorides: synthesis and characterization*. J. Appl. Polym. Sci. 2010, 116, 4, 2441–2450.
45. A. C. Boussia, Ch. C. Damianou, S. N. Vouyiouka, C. D. Papaspyrides. *Potential in situ preparation of aliphatic polyamide-based nanocomposites: the organoclay-polyamide salt interaction*. J. Appl. Polym. Sci. 2010, 116, 6, 3291–3302.
46. G. S. Liou, S. H. Hsiao, M. Ishida, M. Kakimoto, Y. Imai. *Synthesis and characterization of novel soluble triphenylamine-containing aromatic polyamides based on N,N'-bis(4-aminophenyl)-N,N'-diphenyl-1,4-phenylenediamine*. J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem. 2002, 40, 16, 2810–2818.
47. I. Sava, M. Bruma, B. Schulz, F. Mercer, V. N. Reddy, N. Belomoina. *Synthesis and properties of silicon-containing polyamides*. J. Appl. Polym. Sci. 1997, 65, 8, 1533–1538.
48. G. S. Liou, S. H. Hsiao. *Unexpected discovery of the formation of high-molecular-weight aromatic polyamides from unstoichiometric diacyl chloride/diamine components*. High Performance Polymers. 2001, 13, 2, S137–S151.
49. Y. Imai, Y. Oishi. *Novel synthetic methods for condensation polymers using silylated nucleophilic monomers*. Prog. Polym. Sci. 1989, 14, 173–193.
50. H. R. Kricheldorf. *Handbook of Polymer Syntheses*. 2 Volumes. Marcel Dekker, New York 1992.
51. P. W. Morgan. *Synthesis and properties of aromatic and extended chain polyamides*. Macromolecules. 1977, 10, 6, 1381–1390.
52. C. Schotten. Ber. Dtsch. Chem. Gesel. 1888, 21, 2238.
53. E. Baumann. Ber. Dtsch. Chem. Gesel. 1886, 19, 3218.
54. N. O. V. Sonntag. Chem. Rev. 1953, 52, 237.
55. F. Higashi. *New methods for polymers synthesis*. W. S. Mijs Ed., Plenum Press, Nueva York, 1992.

56. N. I. Kuz'min, B. I. Zhizdyuk, A. S. Chegolya. *Mechanism and kinetics of the polycondensation to low temperature of aromatic diamines with aromatic diacid chlorides*. Khimicheski Volokna. 1986, 1, 16-18.
57. R. G. Fedorova, G. I. Kudryavtsev, N. V. Yashkova, L. M. Arsent'eva. *Synthesis of High-molecular arylaliphatic polyamides by polycondensation low temperature*. Khimicheskie Volokna. 1978, 5, 33-35.
58. N. Ogata, H. Tanaka. Synthesis of polyamide by phosphoroxidation. Polymer J. 1971, 2, 5, 672-674.
59. N. Yamazaki, M. Niwano, J. Kawabata, F. Higashi. *Studies on reactions of the N-phosphonium salts of pyridines-XII*. Tetrahedron. 1975, 31, 665-670.
60. N. Yamazaki, F. Higashi, J. Kawataba. *Studies on reactions of the N-phosphonium salts of pyridines. XI*. J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed. 1974, 12, 2149-2154.
61. N. Yamazaki, F. Higashi. *New condensation polymerizations by means of phosphorus compounds*. Adv. Polym. Sci. 1981, 38, 1-25.
62. N. Yamazaki, F. Higashi. Tetrahedron. 1974, 30, 1323.
63. N. Yamazaki, F. Higashi. *Studies on reactions of N-phosphonium salts of pyridines. VIII. Preparation of polyamides by means of diphenyl phosphite in pyridine*. Polymer Letters Edition. 1974, 12, 185-191.
64. F. Hihashi, M. Goto, H. Kakinoki. Synthesis of polyamides by new direct polycondensation reaction using triphenyl phosphite and lithium chloride. J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed. 1980, 18, 1711-1717.
65. F. Higashi, N. Akiyama, S-I. Ogata. *Further study of polyamide synthesis by direct polycondensation reaction with triphenyl phosphite and metal salts*. J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed. 1983, 21, 913-916.
66. H. Higashi, S-I. Ogata, Y. Aoki. High molecular weight poly(p-phenyleneterephthalamide) by the direct polycondensation reaction with triphenyl phosphite. J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed. 1982, 20, 2081-2087.
67. N. Yamazaki, M. Matsumoto, F. Higashi. Studies on reactions of the N-phosphonium salts of pyridines. XIV. Wholly aromatic polyamides by direct polycondensation reaction by using phosphites in the presence of metal salts. J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed. 1975, 13, 1373-1380.
68. N. Yamazaki, et al. Synthesis. 1979, 355.
69. F. Higashi, Y. taguchi, N. Kokubo, H. Ohta. J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed. 1981, 19, 2745-2750.
70. W. R. Krigbaum, R. Kotec, Y. Mihara, J. Preston. J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed. 1985, 23, 1907.
71. N. Yamazaki, F. Higashi. Bull Chem. Soc. Japan. 1974, 46-47.
72. N. Yamazaki, F. Higashi, T. Iguchi. Tetrahedron Lett. 1974, 1911.
73. S. M. Aharoni, W. B. Hammond, J. S. Szobota, D. Masilamani. *Reactions in the presence of organic phosphites, II*. J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed. 1984, 22, 2579-2599.
74. M. Ueda, A. Kameyama, K. Hashimoto. *Diphenyl 2,3-dihydro-2-thioxo-3-benzoxazolyl phosphonate: A new, reactive activating agent for the synthesis of amides and polyamides*. Macromolecules. 1988, 21, 1, 19-24.

75. F. Higashi, S. Yokote, T. Murakawa. *New polyamidation through the activation of amino groups with phenyl dichlorophosphite in pyridine*. J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem. 2004, 42, 4126-4131.
76. F. Higashi, A. Kobayashi. *Direct polyamidation with phosphorus oxychloride in pyridine*. J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem. 1989, 27, 2, 507-513.
77. F. Higashi, Y.-N. Lee, A. Kobayashi. *Polyamide synthesis by the direct polycondensation with phenylphosphonic dichloride in pyridine*. J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem. 1988, 26, 8, 2077-2083.
78. M. Ueda, N. Kawaharasaki, M. Takeda. *Synthesis of polyamides by direct polycondensation using thionyl chloride as condensing agent: polycondensation conditions*. Kobunshi Ronbunshu. 1984, 41, 5, 261-265.
79. M. Ueda, T. Honma. *Synthesis of polyamides by direct polycondensation with phenylphosphonic anhydride as an activating agent*. Makromolekulare Chemie. 1989, 190, 7, 1507-1514.
80. M. Ueda, T. Honma. *Synthesis of polyamides by direct polycondensation with propylphosphonic anhydride as an activating agent*. Polymer Journal. 1988, 20, 6, 477-483.
81. M. Ueda, A. Mochizuki. *Synthesis of polyamides by direct polycondensation with N,N'-Phenylphosphonobis[2(3H)-benzothiazolone] as a new activating agent*. Macromolecules. 1985, 18, 2353-2356.
82. M. Ueda, H. Oikawa. *Synthesis of polyamides by direct polycondensation with 1,2-benzisoxazol-3-yl diphenyl phosphate as a new activating agent*. J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed. 1985, 23, 1607-1613.
83. F. Higashi, K. Kubota, M. Sekizuka, M. Goto. *Direct synthesis of polyphenyl esters by using hexachlorocyclotriphosphatriazene as condensing agent*. J. Polym. Sci. Polym. Lett. Ed. 1980, 18, 385-388.
84. Z. Yong, Y. Sanchuan, L. Meihong, G. Congjie. J. Membr. Sci. 2006, 270, 162.
85. S. D. Arthur. J. Membr. Sci. 1989, 46, 243.
86. V. S. Yakubovich, et al. *Polybenzoxazoles*. Vysokomol. Soyed. Section A. 1967, 2238-2242.
87. D.-J. Liaw, P.-S. Chen. *Preparation and properties of polyesters derived from 4,4'-sulfonyl dibenzoyl chloride by solution polycondensation*. J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem. 1996, 34, 5, 885-891.
88. N. A. Mohamed, M. M. Fahmy. *Synthesis and characterization of novel wholly para-oriented aromatic polyamide-hydrazides containing sulfone-ether linkages*. J. Appl. Polym. Sci. 2009, 113, 2, 767-776.
89. S. H. Hsiao, J. H. Chiou. J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem. 2001, 39, 2271-2286.
90. S. Shang, T. Li, J. Jiang, W. He, C. Song. *Synthesis and properties of novel polyamide containing sulfone-ether linkages and xanthene groups*. Polymer International. 2010, 59, 1014-1020.
91. S. H. Hsiao, J. H. Chiou. *Aromatic polybenzoxazoles containing ether-sulfone linkages*. J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem. 2001, 39, 5, 2262-2270.

92. H. Manami, M. Nakazawa, Y. Oishi, M-A. Kakimoto, Y. Imai. *Preparation and properties of aromatic polyamides and aromatic polyesters derived from 4,4'-sulfonyldibenzoic acid*. J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem. 1990, 28, 3, 465-477.
93. S. L-C. Hsu, C-Y Lin, S-W Chuang. *Positive-working aqueous base developable photosensitive polybenzoxazole precursor/organoclay nanocomposites*. J. Appl. Polym. Sci. 2005, 97, 2350-2356.
94. N. Y. Al-Mehbad, N. A. Mohamed. Thermal degradation behaviour of novel wholly para-oriented aromatic polyamide containing sulfone-ether linkages. *Polymer Degradation and Stability*. 2009, 94, 1656-1665.
95. T. Shinoki, H. Mera, S. Ozawa. Jpn. Kokai Pat. 74,132,193. 1974. Chem. Abstr. 1975, 82, 172435e.
96. R. J. Angelo. Belg. Pat. 649,333. 1964. Chem. Abstr. 1966, 64, 9915a.
97. R. J. Angelo. U.S. Pat. 3,322,723. 1967. Chem. Abstr. 1967, 67, 64906r.
98. S. Hara. Jpn. Kokai Pat. 74,133,496. 1974. Chem. Abstr. 1975, 82, 140787e.
99. E. Scahb-Balcerzak. *New soluble polyimides containing hydroxylic groups: I. Synthesis and characterization*. High Performance polymers. 2001, 13, 1, 45-53.
100. E. Scahb-Balcerzak. *New soluble polyimides containing hydroxylic groups: II*. High Performance polymers. 2004, 16, 4, 585-596.
101. H-J. Lee, M-H. Lee, et al. Synthesis and properties of nonlinear optical side chain soluble polyimides for photonics applications. J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem. 1998, 36, 301-307.
102. T-A. Chen, A. K-Y. Jen, Y. Cai. J. Am. Chem. Soc. 1995, 117, 7295.
103. M. Ueda, T. Nakayama. *Macromolecules*. 1996, 29, 6427.
104. J. R. B. Gomes, M. A. V. Ribeiro da Silva. *A computational study on the enhanced stabilization of aminophenol derivatives by internal hydrogen bonding*. Chem Phys. 2006, 324, 600-608.
105. C. G. Papadopoulos. Some aspects on the mechanism of catalytic oxidation of 2,4-diaminophenol by hydrogen peroxide. *Microchemical Journal*. 1986, 33, 2, 232-235.
106. G. R. Srinisava, K. Abiraj, D. G. Channe. J. Chem. Sect. B. 2003, 42, 11, 2885-2887. D. G. Channe, B. Mahesh. J. Chem. Sect. B. 2001, 4, 1, 75-77. D. G. Channe, B. Mahesh. *Synth. Commun.* 2000, 30, 20, 3639-3644.
107. L. Katz, M. S. Cohen. *Benzoxazole derivatives. I. 2-mercaptobenzoxazoles*. 1953.
108. F. Osswald, E. Vogel, O. Safarowsky, F. Schwanke, F. Vogtle. *Rotaxane Assemblies with Dendritic Architecture*. *Ad. Synth. Catal.* 2001, 343, 3, 505-509.
109. E. W. Kwock, T. X. Neenon. *Convergent synthesis of monodisperse aryl ester dendrimers*. Chem. Mater. 1991, 3, 5, 775-777.
110. B. R. Martin, W. Devonport, A. J. Moore. *Dendritic macromolecules with tetrathiafulvalene units*. *Angewandte Chemie*. 1994, 106, 17, 1862-1864.
111. J. Zhuang, W. Zhou, X. Li, Y. Li, N. Wang, X. He, H. Liu, Y. Li, L. Jiang, C. Huang, S. Cui, S. Wang, D. Zhu. *Multiple hydrogen-bond-induced supramolecular nanostructure from a pincer-like molecule and a [60]fullerene derivative*. *Tetrahedron*. 2005, 61, 8686-8693.
112. M. Mazik, W. Sicking. *Molecular recognition of carbohydrates by artificial receptors: systematic studies towards recognition motifs for carbohydrates*. Chem. Eur. J. 2001, 7,

- 3, 664-670.
113. P. Ferreira, E. Phillips, et al. *Polyethylene glycol supported nitroxyls: branched catalysts for the selective oxidation of alcohols*. J. Org. Chem. 2004, 69, 6851-6859.
114. R. Kluger, V. de Stefano. *Mechanism of site-directed protein cross-linking. Protein-directed selectivity in reactions of hemoglobin with aryl trimesates*. J. Org. Chem. 2000, 64, 214-219.
115. A. Loria. *Photographically useful compounds containing an isophthalate group*. U.S. Pat. 2721798. 1955.
116. J. Preston, A. Ciferri, M. Novi. *Ordered condensation polymers from symmetrical in situ and/or isolated intermediates-A review*. Acta Polym. 1999, 50, 165-179.
117. M. Ueda. *Direct Polycondensation*. Synlett. 1992, 8, 605-614.
118. J. M. García, F. C. García, F. Serna. *Constitucional isomerism in polyamides derived from isophthaloyl chloride and 1,3-diamine-4-chlorobenzene*. J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem. 2003, 41, 1202-1215.
119. J. R. Bowser, P. J. Williams, K. Kurz. J. Org. Chem. 1983, 48, 4111.
120. V. V. Korshak, S. V. Vinogradova, Y. S. Vygodskii, Z. M. Nagiev, Y. G. Urman, S. G. Aleksseva, I. Y. Slonium. Makromol. Chem. 1983, 184, 235.
121. Y. Oishi, M. Kakimoto, Y. Imai. Macromolecules. 1988, 21, 547.
122. Y. Oishi, M. Kakimoto, Y. Imai. J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed. 1991, 29, 1925.
123. Y. Oishi, M. Tanaka, M. Kakimoto, Y. Imai. Makromol. Chem., Rapid Commun. 1991, 12, 465.
124. Y. Oishi, M. Kakimoto, Y. Imai. Macromolecules. 1987, 20, 703.
125. M. Kakimoto, Y. Oishi, Y. Imai. Makromol. Chem. Rapid Commun, 1985, 6, 557.
126. K. H. Becker, H. W. Schmidt. Macromolecules. 1992, 25, 6784.
127. T. Kaneda, S. Ishikawa, H. Daimon, T. Katsura, M. Ueda, K. Oda, M. Horio. Makromol. Chem. 1982, 183, 417.
128. A. E. Lozano, J. de Abajo, J. G. de la Campa. *Synthesis of aromatic polyisophthalamides by in situ silylation of aromatic diamines*. Macromolecules. 1997, 30, 2507-2508.
129. D. M. Muñoz, A. E. Lozano, J. G. de la Campa, J. de Abajo. J. High Perform. Polym. 2007, 19, 5-6, 592-602.
130. D. M. Muñoz, J. G. de la Campa, J. de Abajo, A. E. Lozano. *Experimental and theoretical study of an improved activated polycondensation method for aromatic polyimides*. Macromolecules. 2007, 40, 8225-8232.
131. A. E. Lozano, J. de Abajo, J. G. de la Campa. *Quantum semiempirical study on the reactivity of silylated diamines in the synthesis of aromatic polyamides*. Macromol. Theory Simul. 1998, 7, 41-48.
132. J. M. García, J. C. Álvarez, J. G. de la Campa, J. de Abajo. *Synthesis and Characterization of Aliphatic-Aromatic Poly(ether amide)s*. Macromol. Chem. Phys. 1997, 198, 727-737.
133. J. C. Álvarez, J. G. de la Campa, et al. *Synthesis and Characterization of Polyisophthalamides containing halogen*. Macromol. Chem. Phys. 1997, 198, 3293.
134. J. C. Álvarez, J. G. de la Campa, et al. *Thermal and Mechanical Properties of PAAs containing halogen*. Macromol. Chem. Phys. 2001, 202, 3142-3148.

135. A. E. Lozano, J. de Abajo, J. G. de la Campa. *Macromol. Theory Simul.* 1993, 2, 815.
136. D. B. Adams. *J. Chem. Soc., Perkin Trans.* 1987, 2, 247.
137. S-H. Hsiao, C-P. Yang. *Synthesis of sulfone-containing polyamides by direct polycondensation with triphenyl phosphite*. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* 1990, 28, 2501-2598.
138. H. Manami, M. Nakazawa. *Preparation and properties of aromatic polyamides and aromatic polyesters derived from 4,4'-sulfonyldibenzoic acid*. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* 1990, 28, 465-477.
139. A. K. Chaudhuri, B. Y. Min, E. M. Pearce. *Thermal properties of wholly aromatic polyamides*. *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.* 1980, 18, 2949-2958.
140. F. Al-Sagheer, et al. *Science and Technology of Advanced materials*. 2006, 7, 111-118.
141. T. M. Moy, J. E. McGrath. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* 1994, 32, 1903.
142. Y. Tanaka, Y. Oishi, M-A. Kakimoto, Y. Imai. *Synthesis and Properties of aromatic polyamides-benzoxazoles from trimethylsilyl-substituted 2,4-diaminophenol and aromatic dicarboxylic acid chloride*. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* 1991, 29, 1941-1947.
143. Y. Oishi, M. Shirasaki, M-A. Kakimoto, Y. Imai. *Synthesis and Properties of hydroxyl-containing aromatic polyimides from trimethylsilylated 2,4-diaminophenol and aromatic tetracarboxylic dianhydrides*. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* 1993, 31, 293-296.
144. M. Uchida, T. Asano. *Adhesive aid composition*. U.S. Pat. 7,517,553 B2. 2009.
145. M. Imaizumi, T. Asano, M. Shinmoto. *Polyamide resin-containing varnish and its use*. U.S. Pat. 6,956,100 B2. 2005.
146. O. Kiyohara, T. Taruishi. *Polyamideresin which can be dissolved in alcohol solvent, composition thereof, and method of use thereof*. U.S. Pat. 5,686,557. 1997.
147. F. Higashi, A. Hoshio, J. Kiyoshige. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* 1983, 21, 3241-3247.
148. M. Ueda, A. Kameyama, K. Hashimoto. *Macromolecules*. 1988, 21, 19.
149. N. Ogata, T. Ikari. *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.* 1973, 11, 1939.
150. J. Preston, W. L. Hofferbert. *Preparation of polyamides via the phosphorylation reaction. II. Modification of wholly aromatic polyamides with trifunctional monomers*. *J. Appl. Polym. Sci.* 1979, 24, 1109-1113.
151. J. Preston, W. B. Black, W. L. Hofferbert. *J. Macromol. Sci.-Chem.* 1973, A71, 45.
152. H. Nakamura, T. Usui, H. Kuroda, I. Ryu, H. Matsubara, S. Yasuda, D. P. Curran. *Fluorous solvents as a new phase-screen medium between reagents and reactants in the bromination and chlorination of alcohols*. *Org. Lett.*, 2003, 5, 8.
153. E. Berger-Nicoletti, F. Wurn, A. F. M. Kilbinger, H. Frey. *Pencil Lead as a matrix for MALDI-ToF Mass Spectrometry of sensitive functional polymers*. *Macromolecules*. 2007, 40, 746-751.
154. H. Pasch, W. Schrepp. *MALDI-TOF Mass Spectrometry of Synthetic Polymers*. Springer-Verlag. Berlin. 2003.
155. J. Pandey, M. Mishra, S. S. Bisht, A. Sharma, R. P. Tripathi. *An efficient chemoselective etherification of phenols in polyfunctional aromatic compounds*. *Tetrahedron Letters*. 2008, 49, 695-698.

156. J. J. Ferreiro, J. G. de la Campa, A. E. Lozano, J. de Abajo, J. Preston. *Effect of pendent oxyethylene moities on the propoities of aromatic polyisophthalamides*. J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem. 2007, 45, 4671-4683.
157. P. Ferreira, E. Phillips, D. Rippon, S. C. Tsang, W. Hayes. *Poly(ethylenen glycol) supported nitroxyls: branched catalysts for the selective oxidation of alcohols*. J. Org. Chem. 2004, 69, 6851-6859.
158. C. Yun, Y. Nagase. *Synthesis of PDMS/PEO-grafted aromatic polyamides and the property as the separation membrane*. Polym. Prepr. Jpn. 2006, 55, 1.
159. J. de Abajo, H. J. Duessel, D. O. Hummel. Rev. Plast. Mod. 1991, 61, 419, 682.
160. S. Macho Aparicio. *Metodologías analíticas basadas en espectroscopia de infrarrojo y calibración multivariante. Aplicación a la Industria Química*. Tesis Doctoral. Universitat Rovira i Virgili. 2002.
161. J. Preston. J. Polym. Sci. 1970, A-1, 8, 3135.
162. R. R. Pal, P. S. Patil, M. M. Salunkhe, N. N. Maldar, P.P. Wadgaonkar. *Synthesis, characterization, and constitutional isomerism study of new aromatic polyamides containing pendant group based on asymmetrically substituted meta-phenylene diamines*. Eur. Polym. J. 2009, 45, 3, 953-959.
163. H. Manami, M. Nakazawa, Y. Oishi, M-A. Kakimoto, Y. Imai. *Preparation and properties of aromatic polyamides and aromatic polyesters derived from 4,4'-sulfonyldibenzoic acid*. J- Polym. Sci., Part A: Polym. Chem. 1990, 28, 3, 465-477.
164. D. C. Diakoumakos, J. A. Mikroyannidis. *Polyisophthalamides with pendant phthalimide groups*. Polymer. 1994, 35, 9, 1986-1990. D. C. Diakoumakos, J. A. Mikroyannidis. *Modified polyisophthalamides bearing furamido pendant groups*. Europ. Polym. J. 1995, 31, 8, 761-767. P. S. Patil, R. R. Pal, M. M. Salunkhe, N. N. Maldar, P. P. Wadgaonkar. *Syntheis of aromatic poly(amide-imide)s from novel diimide diacid containing sulphone and bulky pendant groups by direct polycondensation with various diamines*. Europe. Polym. J. 2007, 43, 5047-5054. Macromol.Chem.Phys. 1999, C39, 391-403.
165. J. J. Ferreiro, J. G. de la Campa, A. E. Lozano, J. de Abajo. *Polyisophthalamides with heteroatomic pendent rings: synthesis, physical properties, and water uptake*. J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem. 2005, 43, 5300-5311.
166. E. Butta, S. de Petris, V. Frosini, M. Pasquini. J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem. 1999, 37, 3377.
167. T. G. Fox, P. J. Flory. J. Polym. Sci. 1954, 14, 315.
168. E. Ferreiro, J. F. Espeso, J. G. de la Campa, J. de Abajo, A. E. Lozano. *Synthesis and Characterization of aromatic polyamides containing alkylphthalimido pendent groups*. J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem. 2002, 40, 3711-3724.
169. K. H. Choi, J. C. Jung. *Synthesis and Characterization of new polyamides with N,N'-di-(4-N-alkylphenyl)-benzodimide unit on the mail chain*. Macromol. Mater. Eng. 2004, 289, 737-742.
170. H.H. Yang. *Aromatic high-strength fibers*. Interscience, New York. 1989
171. T. S. Ellis. J. Appl. Polym. Sci. 1988, 36, 451.
172. R. Puffr, J. Sebenda. J. Polym. Sci. Part C. 1967, 16, 79.

173. D. Tirell, S. Grossmann, O. Vogl. *Makromol. Chem.* 1979, 180, 721. H. W. Starkweather, G. E. Moore, J. E. Hansen, T. M. Roder, R. E. Brooks. *J. Polym. Sci.* 1956, 21, 189
174. J. G. de la Campa, E. Guijarro, F. J. Serna, J. de Abajo. *Eur. Polym. J.* 1985, 21, 1013.
175. P. E. Butz, R. W. Hertzberg, J. A. Manson. *J. Mat. Sci.* 1981, 16, 2061.
176. H. Sumitomo, K. Hashimoto. *Polyamides as barrier materials*. Adv. Polym. Sci. 1985, 64, 63. D. W. Van Krevelen. *Properties of polymers*. Elsevier. Ámsterdam. 1990
177. W. J. Koros. *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.* 1985, 23, 1611.
178. D. Neugebauer. Review Graft copolymers with poly(ethylene oxide) segments. *Polym. Int.* 2007, 56, 1469-1498.
180. N. W. Brooks, R. A. Duckett, J. Rose, I. M. Ward. *An NRM study of absorbed water in polybenzimidazole*. *Polymer*. 1993, 34, 19, 4038-4042.
181. S. D. Arthur. *Structure-properties relationship in a thin film composite reverse osmosis membrane*. *J. Membr. Sci.* 1989, 46, 243-260.
182. J. C. Álvarez, J. G. de la Campa, A. E. Lozano, J. de Abajo. *Thermal and mechanical properties of halogen-containing aromatic polyamides*. *Macromol. Chem. Phys.* 2001, 202, 3142-3148.
183. G. Dreezen, M. H. J. Koch, H. Reinares, G. Groeninck. *Miscible binary blends of PEO and polyamide-aramide*. *Polymer*. 1999, 40, 6451-6463.
184. J. A. Moreno Rodríguez, M. A. González Coronel, A. Reyes Díaz, S. Rosas Castilla, O. Portillo Moreno, L. A. Moreno Rodríguez. *Preparación y caracterización de dispersiones sólidas de metronidazol-polietilenglicol 6000 para mejorar la velocidad de disolución del fármaco*. Revista electrónica de química (<http://revistaequim.com/numeros/19>).
185. D. L. Wang, H. Wang. *Recent developments in reverse osmosis desalination membranes*. *J. Mat. Chem.* 2010, 20, 4551-4566.
186. S. J. Peighambaroust, S. Rowshanzamir, M. Amjadi. *Review of the proton exchange membranes for fuel cell applications*. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2010, 35, 9349-9384.
187. P. R. Buch, D. Jagan Mohan, A. V. R. Reddy. *Preparation, characterization and chlorine stability of aromatic-cycloaliphatic polyamide thin film composite membranes*. *J. Membr. Sci.* 2008, 309, 36-44.
188. P. R. Buch, D. J. Mohan, A. VR. Reddy. *Poly(amide imide)s and poly(amide imide) composite membranes by interfacial polymerization*. *Polym. Int.* 2006, 55, 391-398.
189. S. Pereira Nunes, M. L. Sforca, K-V. Peinemann. *Dense hydrophilic composite membranes for ultrafiltration*. *J. Membr. Sci.* 1995, 106, 49-56.
190. T. Y. Cath, A. E. Childress, M. Elimelech. Forward osmosis: principles, applications, and recent developments. *J. Membr. Sci.* 2006, 281, 70-87.
191. E. Arkhangelsky, D. Kuzmenko, V. Gitis. *Impact of chemical cleaning on properties and functioning of polyethersulfone membranes*. *J. Membr. Sci.* 2007, 305, 176-184. T. Tran, B. Bolto, S. Gray, M. Hoang, E. Ostarcevic. *An autopsy study of a fouled reverse osmosis membrane element used in a brackish water treatment plant*. *Water Research*. 2007, 41, 3915-3923. W. Han, H. P. Gregor, E. M. Pearce. Interaction of proteins with ultrafiltration membranes: development of a nonfouling index test. *J. Appl. Polym. Sci.*

- 2000, 77, 1600-1606. H. Yamamura, K. Kimura, Y. Watanabe. *Mechanism involved in the evolution of physically irreversible fouling in microfiltration and ultrafiltration membranes used for drinking water treatment*. Environ. Sci. and Technol. 2007, 41, 6789-6794.
192. R. Murthy, C. E. Shell, M. A. Grunlan. *The influence of polyethyleneoxide grafting via siloxane tethers on protein adsorption*. Biomaterials. 2009, 30, 2433-2439. I. H. Huisman, P. Prádanos, A. Nernández. *The effect of protein-protein and protein-membrane interactions on membrane fouling in ultrafiltration*. J. Membr. Sci. 2000, 179, 79-90. M. Pontie, A. Thekkedath, K. Kecili, H. Habarou, H. Suty, J. P. Croué. *Membrane autopsy as a sustainable management of fouling phenomena occurring in MF, UF, and NF processes*. Desalination. 2007, 204, 155-169. K. Kosutic, B. Kunst. *RO and NF membrane fouling and cleaning and pore size distribution variations*. Desalination. 2002, 150, 113-120.
 193. R. W. Baker. *Membrane Technology and Applications (cap 6 Ultrafiltration)*. Jonh Wiley and Sons. 2004.
 194. T. Suzuki, Y. Lu, W. Zhang, J. S. Moore, B. J. Marias. *Performance Characterization of nanofiltration membranes based on rigid star amphiphiles*. Environ. Sci. Technol. 2007, 41, 6246-6252.
 195. A. Mehta, A. L. Zydney. *Permeability and selectivity analysis for ultrafiltration membranes*. J. Membr. Sci. 2005, 249, 245-249.
 196. J. Hosch, E. Staude. *Preparation and investigation of chemically modified porous polyamide ultrafiltration membranes*. J. Membr. Sci. 1996, 121, 71-82.
 197. I. Kwalsa, K. Majewska-Nowak, M. Kabsch-Korbutowicz. *Influence of temperature on anionic surface active agent removal from a water solution by ultrafiltration*. Desalination. 2006, 198, 124-131.
 198. A. García, S. Eceolaza, M. Iriarte, C. Uriarte, A. Etxeberria. *Barrier character improvement of an amorphous polyamide (Trogamid) by the addition of a nanoclay*. J. membr. Sci. 2007, 301, 190-199.
 199. P. Aimar, M. Meireles. *Calibration of ultrafiltration membranes against size exclusion chromatography columns*. J. Membr. Sci. 2010, 346, 2, 233-239.
 200. R. Guan, H. Dai, C. Li, J. Liu, J. Xu. *Effect of casting solvent on the morphology and performance of sulfonated polyethersulfone membranes*. J. Membr. Sci. 2006, 277, 148-156.
 201. M. R. Torres, E. Soriano, J. de Abajo, J. G. de la Campa. *Comparative study of the behaviour of experimental polyamide ultrafiltration membranes. The effect of poly(vinyl pyrrolidone) used as additive*. J. Membr. Sci. 1993, 81, 31-42.
 202. S. Munari, A. Bottino, G. camera Roda, G. Capannelli. *Preparation of ultrafiltration membranes. State of the Art*. Desalination. 1990, 77, 85-100.
 203. C. Wu, S. Zhang, C. Liu, D. Yang, X. Jian. *Preparation, characterization and performance of thermal stable poly(phthalazinone ether amide) UF membranes*. J. membr. Sci. 2008, 311, 360-370.
 204. M. G. Buonomenna, A. Figoli, J. C. Jansen, E. Drioli. *Preparation of asymmetric PEEKWC flat membranes with different microstructures by wet phase inversion*. J. Appl. Polym. Sci. 2004, 92, 576-591.

205. S. Wang, Z. Wang, Y. Zhang, W. Wu, D. Liu, X. Zhang. *Experimental study of the control of pore sizes of porous membranes applying chemicas methods*. Desalination. 2005, 177, 7-13.
206. A. Bottino, G. Capannelli, S. Munari. *Effect of coagulation medium on properties of sulfonated polyvinylidene fluoride membranes*. J. Appl. Polym. Sci. 1985, 30, 3009-3022.
207. L. Pitol-Filho, C. Torras, J. Bonet-Avalos, R. García-Valls. *Modelling of polysulfone membranes formation by immersion precipitation*. Desalination. 2006, 200, 427-428.
208. D. B. Mosqueda-Jimenez, R. M. Narbaitz, T. Matsuura, G. Chowdhury, G. Pleizer, J. P. Santerre. *Influence of processing conditions on the properties of ultrafiltration membranes*. J. Membr. Sci. 2004, 231, 209-224.
209. C. Torras, D. Gezaheng, L. Pitol-Filho, R. Garcia-Valls. *Novel polymeric membrane structures: microcapsules*. Desalination. 2006, 200, 12-14.
210. J-F. Blanco, J. Sublet, Q. Trong Nguyen, P. Schaetzel. *Formation an morphology studies of different polysulfones-based membranes made by wet phase inversion process*. J. Membr. Sci. 2006, 283, 27-37.
211. M. Cheyran. *Ultrafiltration and Microfiltration. Handbook*. Ph. D. Technomic Publishing. 1998.
212. A. L. Iordanskii, V. S. Markin, L. P. Razumovskii, R. Y. Kosenko, N. A. Tarasova, G. E: Zaikov. *Diffusion model of protein adsorption and effect of protein layer composition on water permeability for ultrafiltration membranes*. Desalination. 1996, 104, 113-118.
213. P. prádanos, J. I. Arribas, A. Hernández. *Mass transfer coefficient and retention of PEGs in low pressure cross-flow ultrafiltration through asymmetric membranes*. J. Membr. Sci. 1995, 99, 1-20.
214. S-C. Tu, V. Ravindra, M. Pirbazari. *A pore diffusion trasport model for forecasting the performance of membrane processes*. J. Membr. Sci. 2005, 265, 29-50.
215. P. Prádanos, J. de Abajo, J. G. de la Campa, A. Hernández. *A comparative analysis of flux limit models for ultrafiltration membranes*. J. membr. Sci. 1995, 108, 129-142.
216. P. Abaticchio, A. Bottino, G. Camera Roda, G. Capannelli, S. Munari. *Characetrization of ultrafiltration polymeric membranes*. Desalination. 1990, 78, 235-255.
217. A. Rahimpour, S. S. Madaeni, S. Mehdipour-Ataei. *Synthesis of a novl poly(amide-imide) (PAI) and preparation and characterization of PAI blended polyethersulfone (PES) membranes*. J. Membr. Sci. 2007, 311, 349-359.
218. K. Northcott, S. E. Kentish, J. G. Stevens. *Development of membrane testing protocols for characterization of RO and NF membranes*. Desalination. 2009, 236, 194-201.
219. S-I. Nakao. *Determination of pore size and pore size distribution. Filtration membranes*. J. Membr. Sci. 1994, 96, 131-165.
220. A. Gugliuzza, E. Drioli. *New performance of a modified poly(amide-12-b-ethyleneoxide)*. Polymer. 2003, 44, 2149-2157.
221. D. Nabarlatz, C. Torras, R. Garcia-Valls, D. Montane. *Purification of xylo-oligosaccharides from almond shells by ultrafiltration*. Separation and Purification Technology. 2007, 53, 235-243.

- 222. G. Schock, A. Miquel, R. Birkenberger. *Characterization of ultrafiltration membranes: cut-off determination by gel permeation chromatography*. J. Membr. Sci. 1989, 41, 55-67.
 - 223. W. S. Chow, A. Abu Bakar, Z. A. Mohd Ishak. *Water Absorption and Hygrothermal Aging Study on Organomontmorillonite Reinforced polyamide 6/Polypropylene Nanocomposites*. J. Appl. Polym. Sci. 2005, 98, 780-790.
 - 224. Y. Men, J. Rieger. *Temperature dependent wide angle X-ray diffraction studies on the crystalline transition in water saturated and dry polyamide 6/66 copolymer*. Eur. Polym. J. 2004, 40, 2629-2635.
 - 225. M. A. Frommer, J. S. Murday, R. M. Messalem. *Solubility and Diffusivity of water and of salts in an aromatic polyamides film*. Eur. Polym. J. 1973, 9, 367-373.
 - 226. M. J. Kotelyanskii, N. J. Wagner, M. E. Paulaitis. *Molecular dynamics simulation study of the mechanisms of water diffusion in a hydrated, amorphous polyamide*. Comput. Theor. Polym. Sci. 1999, 9, 301-306.
 - 227. M. J. Rosa, M. N. de Pinho. J. Membr. Sci. 1997, 131, 167.
 - 228. L. Palacio; J. I. Calvo; P. Prádanos; A. Hernandez; P. Vaisanen; M. Nyström. *Contact angles and external protein adsorption onto UF membranes*. J. Membr. Sci. 1999, 152, 189.
 - 229. C. W. Extrand. J. Colloid Interface Sci. 2002, 248, 136.
 - 230. P. Abaticchio, A. Bottino, G. Camera Roda, G. Capannelli, S. Munari. *Characterization of ultrafiltration polymeric membranes*. Desalination. 1990, 78, 235-255.
 - 231. A. Bottino, G. Capannelli, A. Imperato, S. Murani. *Ultrafiltration of hidrosoluble polymers*. J. Membr. Sci. 1984, 21, 247-267.
 - 232. S. Murani, A. Bottino, G. Capannelli, P. Moretti. *Membrane morphology and transport properties*. Desalination. 1985, 53, 11-23.
 - 233. G. Binnig, C. F. Quate, C. Gerber. *Phhysical Review Letters*. 1986, 56, 930-933.
 - 244. M. Hayama, K. Fukashi, K. Sakai. J. Membr. Sci. 2002, 197, 1-2, 243-249.
-

